

现代表面处理新工艺、 新技术与新标准

金海波 主编

当代中国音像出版社

目 录

第一篇 表面处理新工艺、新技术综述	(1)
第一章 表面工程的含义及表面处理技术分类	(3)
第一节 表面工程的含义及研究对象	(3)
第二节 表面处理技术分类	(3)
第二章 表面涂覆层处理方法标记符号及金属涂层基本性能	(7)
第一节 表面涂覆层及处理方法标记符号	(7)
第二节 涂覆层表示方法举例	(10)
第三节 金属涂层基本性能	(11)
第三章 三束对表面处理工艺、技术的巨大促进	(13)
第一节 概述	(13)
第二节 激光束引发的新进展	(13)
第三节 电子束导致的新进步	(15)
第四节 离子束促成的巨大成就	(16)
第四章 先进的表面处理新工艺、新技术	(19)
第一节 概述	(19)
第二节 化学气相沉积工艺	(19)
第三节 物理气相沉积工艺	(26)
第四节 离子注入和离子辅助沉积工艺	(32)
第五节 电火花沉积和摩擦表面沉积工艺	(33)
第六节 化学镀和脉冲电镀工艺	(34)
第七节 激光电镀工艺	(37)
第八节 表面工程工艺技术的发展	(37)

第五章 表面处理新工艺、新技术应用	(40)
第六章 表面处理新工艺、新技术的发展趋势	(45)
第一节 研究复合表面技术	(45)
第二节 完善表面工程技术设计体系	(46)
第三节 开发多种功能涂层	(46)
第四节 研究开发新型涂层材料	(46)
第五节 深化表面工程基础理论和测试方法的研究	(47)
第六节 扩展表面工程的应用领域	(48)
第七节 积极为国家重大工程建设服务	(49)
第八节 促进再制造工程的发展	(50)
第九节 向自动化、智能化的方向迈进	(62)
第十节 降低对环保的负面效应	(62)
第二篇 表面预处理新工艺、新技术	(65)
第一章 概论	(67)
第一节 表面预处理的意义	(67)
第二节 有机溶剂清洗	(67)
第三节 钢件和铜件的化学清洗	(70)
第四节 铸铁制品的化学清洗	(72)
第五节 薄壁钢壳件的化学清洗	(73)
第六节 铝和铝合金及锌、锡等两性金属的化学清洗	(74)
第七节 水剂清洗除油	(76)
第八节 磷化处理	(79)
第九节 机械除锈	(83)
第十节 化学除锈	(86)
第二章 表面预处理新型设备	(91)
第一节 概述	(91)
第二节 清洗设备	(91)
第三节 浸渍式预处理设备	(96)
第四节 喷射式预处理设备	(101)
第五节 滚光、抛光、磨光设备	(102)
第三章 表面清洗新工艺、新技术	(107)
第一节 电镀前的预处理清洗	(107)

第二节	涂漆前预处理清洗	(116)
第三节	粘接预处理清洗	(122)
第四节	氧化铝膜预处理清洗	(128)
第五节	钢铁领域中的清洗	(131)
第六节	机械领域中的清洗	(138)
第七节	搪瓷的预处理清洗	(139)
第八节	电子设备领域中的清洗	(140)
第九节	热处理操作中的清洗	(142)
第十节	金属材料的清洗工艺	(144)
第四章	表面机械处理新工艺、新技术	(153)
第一节	磨光	(153)
第二节	抛光	(160)
第三节	成批光饰	(165)
第四节	喷砂	(173)
第五节	刷光	(179)
第五章	电抛光与化学抛光工艺	(184)
第一节	电抛光	(184)
第二节	化学抛光	(196)
第六章	化学除锈新工艺	(204)
第一节	化学除锈的目的和内容	(204)
第二节	化学除锈溶液	(205)
第三节	不同基材化学除锈方法	(214)
第七章	表面清洁度要求及其检测技术	(216)
第一节	表面清洁度一般要求	(216)
第二节	检测技术	(217)
第八章	铸、锻、焊件毛坯表面净化工艺	(222)
第一节	铸、锻、焊件毛坯表面特点	(222)
第二节	表面净化工艺	(222)
第三篇	表面热处理新工艺、新技术	(225)
第一章	概论	(227)
第一节	概述	(227)
第二节	传统表面热处理技术	(228)

第三节	新型表面热处理技术	(233)
第二章	表面化学热处理新技术	(237)
第一节	概述	(237)
第二节	渗碳工艺	(239)
第三节	渗氮工艺	(242)
第四节	渗硫工艺	(244)
第五节	渗硼技术	(244)
第六节	渗金属工艺	(247)
第七节	共渗工艺	(251)
第八节	TD 法扩散渗入处理工艺	(255)
第九节	等离子体扩散渗入工艺	(258)
第三章	电子束表面处理新技术	(295)
第一节	概述	(295)
第二节	电子束的生成及其加工特点	(296)
第三节	电子束辅助镀膜	(300)
第四节	电子束改性层	(315)
第四章	激光表面热处理新技术	(325)
第一节	激光相变硬化	(325)
第二节	激光重熔快速凝固	(326)
第三节	激光表面熔覆	(330)
第四节	激光表面合金化	(332)
第五节	40Cr 钢的激光局部强化技术	(335)
第六节	工业应用实例	(351)
第七节	未来的研究方向	(352)
第五章	离子注入表面处理新艺术	(355)
第一节	概述	(355)
第二节	离子注入技术的特点	(356)
第三节	离子注入工艺过程	(356)
第四节	离子注入对材料性能的影响	(357)
第五节	离子注入技术的工业应用	(360)
第六节	离子注入技术的发展动向	(362)
第六章	聚焦光束表面处理新技术	(364)

第四篇 堆焊新工艺、新技术	(367)
第一章 概论	(369)
第一节 堆焊概念	(369)
第二节 熔焊金属组织的一般规律	(370)
第二章 异种金属熔焊	(373)
第一节 熔合区的形成与结构	(373)
第二节 扩散过渡层的产生	(375)
第三节 碳化物形成元素对扩散层的影响	(377)
第四节 非碳化物形成元素对扩散层的影响	(378)
第五节 液相合金元素向固相中的扩散	(379)
第三章 手工电弧堆焊技术	(380)
第一节 手工电弧堆焊工艺	(380)
第二节 堆焊材料	(380)
第三节 堆焊材料的选择	(384)
第四节 手工堆焊的几个要点	(388)
第四章 埋弧自动堆焊工艺	(389)
第一节 埋弧自动堆焊原理	(389)
第二节 埋弧自动堆焊设备	(390)
第三节 埋弧自动堆焊用材	(391)
第四节 埋弧自动堆焊工艺规范	(391)
第五章 振动电弧堆焊工艺	(393)
第一节 振动电弧堆焊基本原理	(393)
第二节 振动电弧堆焊主要设备	(394)
第三节 振动电弧堆焊工艺规范	(394)
第六章 等离子喷焊与氧乙炔粉末喷焊	(396)
第一节 等离子喷焊	(396)
第二节 氧-乙炔火焰金属粉末喷焊	(398)
第七章 其他堆焊工艺	(400)
第一节 气体保护堆焊工艺	(400)
第二节 电渣堆焊	(401)
第五篇 金属表面着色新工艺、新技术	(403)
第一章 金属表面着色原理	(405)

第一节 概述	(405)
第二节 电解发色法	(406)
第三节 化学染色	(406)
第四节 电解着色法	(407)
第二章 铝和铝合金的着色工艺	(408)
第一节 化学染色	(408)
第二节 电解着色	(409)
第三章 不锈钢的着色工艺	(412)
第一节 概述	(412)
第二节 化学着色	(412)
第三节 坚膜处理	(413)
第四节 封闭	(414)
第四章 铜及铜合金的着色工艺	(415)
第一节 概述	(415)
第二节 纯铜的着色	(415)
第三节 黄铜的着色	(416)
第五章 镍与镍合金的着色和染色工艺	(418)
第一节 镍及其合金的着色	(418)
第二节 镍的染色	(419)
第六章 锌及其合金着色和染色工艺	(421)
第一节 锌及其合金着色	(421)
第二节 锌镀层的染色	(423)
第七章 镉、锡、铬、银、铍、钛的着色工艺	(425)
第一节 镉的着色	(425)
第二节 锡的着色	(426)
第三节 铬的着色	(427)
第四节 银及银合金的着色	(428)
第五节 铍合金的着色	(429)
第六节 钛及其合金的着色	(430)
第六篇 气相沉积新工艺、新技术	(433)
第一章 概论	(435)
第一节 概述	(435)

第二节 蒸发镀	(437)
第三节 阴极溅射	(441)
第四节 离子镀	(445)
第五节 化学气相沉积	(458)
第二章 物理气相沉积工艺	(453)
第一节 概述	(453)
第二节 气相沉积的基本过程	(453)
第三节 蒸发镀膜技术	(454)
第四节 溅射镀膜技术	(458)
第五节 离子镀技术	(462)
第三章 化学气相沉积工艺	(468)
第一节 概述	(468)
第二节 CVD 反应过程及一般原理	(469)
第三节 CVD 的方法	(469)
第四节 CVD 的特点及应用	(471)
第五节 CVD 的新进展	(473)
第四章 分子束外延制膜技术	(476)
第一节 外延的基本概念	(476)
第二节 MBE 装置原理	(477)
第三节 MBE 的特点	(478)
第五章 离子束合成薄膜技术	(480)
第一节 离子束在薄膜合成中的应用	(480)
第二节 直接引出式离子束沉积技术	(481)
第三节 质量分离式离子束沉积技术	(481)
第四节 簇团离子束沉积技术	(482)
第五节 离子束增强沉积技术	(483)
第七篇 化学转化膜新工艺、新技术	(485)
第一章 概论	(487)
第一节 概述	(487)
第二节 化学成膜的基础理论	(489)
第二章 氧化处理技术	(499)
第一节 钢铁的化学氧化	(499)

第二节 有色金属的化学氧化	(504)
第三章 铝及铝合金的阳极氧化工艺	(508)
第一节 概述	(508)
第二节 阳极氧化膜的形成机理	(509)
第三节 铝及其合金的阳极氧化工艺	(510)
第四节 阳极氧化膜的着色和封闭	(513)
第四章 磷化处理工艺	(518)
第一节 钢铁的磷化处理	(518)
第二节 有色金属的磷化处理	(523)
第五章 铬酸盐处理工艺	(524)
第一节 铬酸盐膜的形成过程	(524)
第二节 铬酸盐膜的组成和结构	(525)
第三节 处理工艺	(526)
第八篇 有机涂料新工艺、新技术	(529)
第一章 概论	(531)
第一节 概述	(531)
第二节 涂料的组成	(532)
第三节 涂料的分类和命名	(535)
第四节 涂料成膜机理	(537)
第二章 涂装材料	(541)
第一节 预处理材料	(541)
第二节 常用涂料品种	(541)
第三节 涂装后处理材料	(553)
第三章 工件涂装前表面预处理技术	(554)
第一节 钢铁表面预处理	(554)
第二节 木材表面预处理	(557)
第三节 塑料表面预处理	(559)
第四章 涂装新工艺	(561)
第一节 涂装工艺分类	(561)
第二节 高压无气喷涂	(562)
第三节 电泳	(563)
第四节 静电喷漆	(567)

第五节 静电喷塑	(569)
第九篇 热喷涂新工艺、新技术	(577)
第一章 热喷涂工艺的现状和发展	(579)
第一节 概述	(579)
第二节 热喷涂工艺的特点	(580)
第三节 热喷涂方法的种类及其技术	(581)
第四节 热喷涂涂层材料	(586)
第五节 热喷涂涂层的性能	(588)
第六节 热喷涂技术的应用	(590)
第七节 热喷涂技术的发展方向	(593)
第二章 线材火焰喷涂技术	(595)
第一节 线材火焰喷涂原理	(595)
第二节 线材火焰喷涂装置	(596)
第三节 线材火焰喷涂涂层	(597)
第四节 线材火焰喷涂技术的应用	(598)
第三章 火焰粉末喷涂技术	(605)
第一节 火焰粉末喷涂的原理与工艺	(605)
第二节 塑料粉末火焰喷涂	(606)
第三节 高速火焰粉末喷涂(HVOF).....	(609)
第四章 电弧喷涂技术	(613)
第一节 电弧喷涂原理及特点	(613)
第二节 电弧喷涂设备	(615)
第三节 电弧喷涂材料及应用选择	(617)
第五章 等离子弧喷涂技术	(619)
第一节 等离子弧喷涂原理及特点	(619)
第二节 等离子弧喷涂设备	(621)
第三节 等离子弧粉末喷涂工艺参数	(623)
第六章 火焰粉末喷熔及重熔技术	(624)
第一节 火焰粉末喷熔的原理及特征	(624)
第二节 火焰粉末喷熔及重熔工艺	(627)
第三节 火焰粉末喷熔工艺的应用	(630)
第七章 零件喷涂后的处理技术	(631)

第一节 概述	(631)
第二节 手工打磨	(631)
第三节 车床切削	(631)
第四节 涂层的封孔处理	(632)
第五节 涂层的高温扩散处理	(634)
第六节 热等静压处理	(635)
第七节 激光束处理	(635)
第八章 涂层的性能及测定技术	(636)
第一节 影响涂层性能的因素	(636)
第二节 涂层的微观分析	(637)
第三节 涂层机械性能的测定	(640)
第四节 涂层的热性能测定	(643)
第五节 耐腐蚀试验	(644)
第六节 涂层的无损检验	(645)
第九章 热喷涂设备与人身的安全防护	(647)
第一节 设备的防护	(647)
第二节 人身的安全防护	(649)
第十篇 电镀新工艺、新技术	(653)
第一章 概论	(652)
第一节 概述	(655)
第二节 电沉积过程	(656)
第三节 阴极析出与极化	(657)
第四节 电结晶及其影响因素	(659)
第五节 共沉积	(663)
第六节 快速电沉积	(666)
第二章 单金属电镀工艺	(667)
第一节 电镀锌	(667)
第二节 电镀铜	(671)
第三节 电镀镍	(674)
第四节 电镀铬	(676)
第三章 合金电镀技术	(679)
第一节 概述	(679)

第二节 电镀锌合金	(681)
第三节 电镀锡合金	(681)
第四节 电镀镍合金	(682)
第五节 电镀贵金属合金	(682)
第四章 非晶态合金电镀工艺	(683)
第一节 非晶态合金的结构特性	(683)
第二节 电镀非晶态合金的优点	(683)
第三节 非晶态合金镀层的性能	(685)
第五章 复合电镀工艺	(687)
第一节 概述	(687)
第二节 复合电镀机理	(688)
第三节 复合镀层的种类与性能	(692)
第四节 抗磨复合镀层	(693)
第五节 减摩复合镀层	(699)
第六节 耐高温复合镀层	(701)
第七节 耐蚀复合镀层	(702)
第六章 电铸工艺	(704)
第一节 概述	(704)
第二节 电铸的应用	(704)
第三节 芯模	(705)
第四节 电铸溶液	(708)
第五节 电铸后处理	(711)
第七章 脉冲电镀工艺	(713)
第一节 概述	(713)
第二节 脉冲镀银	(715)
第三节 脉冲镀金	(717)
第四节 脉冲镀镍	(718)
第八章 高速电镀工艺	(719)
第一节 概述	(719)
第二节 铜带、铜引线电镀光亮锡	(720)
第三节 铜引线电镀铅锡合金	(721)
第四节 钢带、钢线电镀锌	(722)
第五节 钢带、黄铜带镀镍	(723)

第六节 铜带、铜引线快速镀银	(723)
第七节 喷流法高速局部镀金	(723)
第九章 表面活性剂在电镀中的应用	(725)
第一节 概述	(725)
第二节 表面活性剂在被镀零件镀前预处理中的应用	(727)
第三节 表面活性剂镀锌中的应用	(733)
第四节 表面活性剂在镀镍中的应用	(740)
第五节 表面活性剂在镀铜中的应用	(742)
第六节 表面活性剂在镀铬中的应用	(744)
第七节 表面活性剂在镀镉中的应用	(745)
第八节 表面活性剂在镀锡中的应用	(746)
第九节 表面活性剂在镀银中的应用	(747)
第十节 表面活性剂在电镀合金镀层中的应用	(749)
第十一节 表面活性剂在复合电镀中的应用	(757)
第十一篇 电刷镀新工艺、新技术	(771)
第一章 概论	(773)
第一节 电刷镀技术的基本原理	(773)
第二节 电刷镀技术的特点	(774)
第二章 电刷镀设备	(776)
第一节 电刷镀电源应具备的主要性能	(776)
第二节 电源的工作原理和控制过程	(777)
第三章 电刷镀溶液	(781)
第一节 电刷镀溶液的分类和特点	(781)
第二节 常用预处理溶液	(783)
第三节 常用电刷镀溶液	(785)
第四章 电刷镀工艺的新进展	(792)
第一节 电刷镀镀层的抗接触疲劳性能研究	(792)
第二节 电刷镀非晶态镀层	(793)
第三节 电刷镀复合镀层	(794)
第四节 摩擦电喷镀技术	(795)
第五节 稀土元素在电刷镀技术中的应用	(796)
第六节 电刷镀与其它表面技术的复合	(797)

第五章 复合电刷镀技术	(798)
第一节 概述	(798)
第二节 复合电刷镀的基本原理	(799)
第三节 复合镀液的制备	(802)
第四节 复合电刷镀的工艺特点	(809)
第五节 复合镀层的性能	(811)
第六节 复合电刷镀技术应用	(816)
第六章 电刷镀应用实例	(818)
第一节 大面积刷镀银在国家重点工程中的应用	(818)
第二节 电刷镀技术在进口大型化工设备维修中的应用	(820)
第十二篇 机械镀新工艺、新技术	(823)
第一章 机械镀发展概况	(825)
第一节 机械镀的诞生	(825)
第二节 机械镀工艺流程	(827)
第三节 国内外机械镀应用	(830)
第四节 其他机械镀锌和锌合金工艺	(834)
第二章 机械镀锌新工艺	(837)
第一节 机械镀锌应用工艺	(837)
第二节 镀前处理	(840)
第三节 建立基层	(842)
第四节 锌层形成及增厚	(843)
第五节 典型工艺流程	(844)
第六节 机械镀锌工艺过程中的影响因素	(846)
第三章 机械镀锌典型应用工艺	(850)
第一节 概述	(850)
第二节 射钉机械镀锌工艺	(851)
第三节 环链机械镀锌工艺	(854)
第四节 铸铁件机械镀锌	(859)
第五节 五金件机械镀锌	(861)
第六节 紧固件机械镀锌	(863)
第七节 线路金具机械镀锌	(864)

第十三篇 化学镀新工艺、新技术	(865)
第一章 概论	(867)
第一节 概述	(867)
第二节 化学镀镍	(868)
第三节 化学镀铜	(877)
第二章 化学镀镍工艺	(879)
第一节 概述	(879)
第二节 次磷酸钠化学镀镍	(879)
第三节 硼氢化物化学镀镍	(882)
第四节 胺基硼烷和胂化学镀镍	(884)
第三章 化学镀铜工艺	(886)
第一节 概述	(886)
第二节 镀液的组成与工艺	(886)
第三节 镀液的配制	(890)
第四章 化学镀钴工艺	(891)
第一节 概述	(891)
第二节 次磷酸钠化学镀钴	(891)
第三节 硼氢化物和胂化学镀钴	(892)
第五章 化学镀银工艺	(894)
第一节 镀液组成与工艺	(894)
第二节 镀液的配制	(896)
第三节 镀液的管理	(896)
第六章 化学镀金工艺	(897)
第一节 镀液的组成与工艺	(897)
第二节 镀液的配制	(899)
第七章 化学镀锡工艺	(900)
第八章 化学镀合金技术	(901)
第一节 化学镀镍基合金	(901)
第二节 化学镀钴基合金	(904)
第九章 化学复合镀技术	(905)
第十章 难镀金属材料基体化学镀镍工艺	(908)
第一节 难镀基体	(908)
第二节 镁合金化学镀镍	(913)

第三节	锌合金化学镀镍	(932)
第四节	铍的化学镀镍	(936)
第五节	钢的化学镀镍	(938)
第六节	多孔材料化学镀镍	(943)
第七节	含铅基体化学镀镍	(947)
第八节	铜和铜合金化学镀镍	(948)
第九节	其他金属基体化学镀镍	(949)
第十四篇 热浸镀新工艺、新技术		(953)
第一章	概论	(955)
第一节	热浸镀层的应用	(955)
第二节	热浸镀工艺	(956)
第二章	热镀锌工艺	(957)
第一节	热镀锌工艺流程	(957)
第二节	影响镀锌层质量的因素	(960)
第三章	热镀铝工艺	(962)
第一节	钢件热镀铝工艺	(962)
第二节	影响热镀铝镀层的因素	(965)
第四章	热镀锌铝合金技术	(967)
第一节	概述	(967)
第二节	Zn - Al 合金镀层成分及镀层结构	(967)
第三节	55% Al - Zn 合金镀层钢板	(970)
第四节	Zn - 5% Al - RE 合金镀层钢板	(977)
第五节	高性能锌合金镀层	(981)
第五章	热镀铅锡合金和锡锌合金	(988)
第一节	概述	(988)
第二节	热镀铅锡合金镀层钢板	(989)
第三节	热镀锡锌合金镀层钢板	(994)
第六章	热浸镀前景展望	(997)
第十五篇 纳米表面处理新工艺、新技术		(999)
第一章	概论	(1001)
第一节	纳米表面工程的内涵	(1001)

第二节	实现表面纳米化的三条途径	(1002)
第三节	实用纳米表面工程技术	(1003)
第四节	纳米表面工程的优越性	(1006)
第五节	纳米表面工程中的科学问题	(1007)
第六节	发展纳米表面工程的意义	(1008)
第二章	纳米复合镀技术	(1012)
第一节	概述	(1012)
第二节	纳米复合镀溶液	(1016)
第三节	纳米复合镀层	(1021)
第四节	纳米复合镀工艺	(1034)
第五节	纳米复合镀技术的应用	(1038)
第十六篇	材料复合表面处理新工艺、新技术	(1041)
第一章	概论	(1043)
第二章	化学热处理 + 薄膜复合工艺	(1045)
第一节	氮化 + 薄膜复合工艺	(1045)
第二节	离子氮化 + 激光相变硬化	(1047)
第三节	氮碳共渗 + 氧化/氧化抛光/复合工艺	(1047)
第四节	氮碳共渗 + 化学镀镍	(1050)
第三章	镀覆与其他表面技术复合工艺	(1051)
第一节	电镀 + 薄膜复合工艺	(1051)
第二节	电镀 + 化学热处理复合工艺	(1052)
第四章	热喷涂与其他表面技术的复合工艺	(1054)
第一节	等离子喷涂 + 重熔处理	(1054)
第二节	热喷涂 + 氮化	(1055)
第五章	多层薄膜复合工艺	(1056)
第十七篇	其他表面处理新工艺、新技术	(1059)
第一章	溶胶 - 凝胶工艺	(1061)
第一节	溶胶 - 凝胶工艺的基本特点	(1061)
第二节	溶胶 - 凝胶工艺的应用	(1064)
第二章	搪瓷涂覆技术	(1066)
第一节	概述	(1066)

第二节 搪瓷涂覆技术的基本特点	(1067)
第三节 搪瓷涂层的应用	(1071)
第三章 提高粘接强度的聚合物激光表面处理技术	(1073)
第一节 概述	(1073)
第二节 粘接的表面预处理	(1074)
第三节 激光的类型	(1076)
第四节 准分子激光的应用	(1079)
第五节 胶黏剂和粘接件	(1081)
第六节 表面测试	(1085)
第七节 最佳辐照参数	(1086)
第八节 表面处理后的形态	(1087)
第九节 激光处理的效果	(1094)
第十节 与其他处理方法的比较	(1097)
第十一节 表面激光处理的模型	(1098)
第十二节 激光处理方法的缺陷	(1100)
第十三节 激光处理方法的优势	(1100)
第十四节 激光处理后的粘接使用寿命	(1100)
第十八篇 模具、齿轮表面处理新技术	(1103)
第一章 模具表面处理技术	(1105)
第一节 概述	(1105)
第二节 表面化学热处理技术	(1106)
第三节 模具表面的热喷涂技术	(1120)
第四节 电镀、电刷镀、化学镀	(1124)
第五节 电火花表面涂覆	(1127)
第六节 模具表面的镀膜技术	(1128)
第七节 模具表面的高能束强化技术	(1132)
第二章 齿轮表面处理技术	(1137)
第一节 概述	(1137)
第二节 齿轮的表面淬火	(1138)
第三节 齿轮的化学热处理	(1141)
第十九篇 表面处理层质量检验测试新技术	(1149)

第一章 表面性能检测技术	(1151)
第一节 概述	(1151)
第二节 覆层的一些典型物理、机械性能参数的测定	(1152)
第三节 覆层使用性能的检测	(1168)
第二章 表面分析技术	(1175)
第一节 表面分析技术的内容和分类	(1175)
第二节 表面分析技术试样的制备和辅助图像分析	(1177)
第三节 表面成分和原子状态分析	(1179)
第四节 表面微区晶体结构分析技术	(1186)
第五节 核物理分析技术	(1187)
第三章 致密性能检测技术	(1190)
第一节 概述	(1190)
第二节 电解显像法	(1191)
第三节 置换法	(1192)
第四章 耐蚀性能检测技术	(1194)
第一节 概述	(1194)
第二节 湿热试验	(1195)
第三节 二氧化硫工业气体腐蚀试验	(1196)
第五章 耐磨性能检测技术	(1198)
第一节 概述	(1198)
第二节 磨料磨损试验	(1198)
第三节 吹砂试验	(1200)
第四节 摩擦磨损试验	(1200)
第六章 结合力性能检测技术	(1202)
第一节 概述	(1202)
第二节 定性检验方法	(1203)
第七章 特种性能检验	(1207)
第一节 涂层的内应力检验	(1207)
第二节 涂层的热性能检验	(1209)
第三节 涂层冲击强度检验	(1210)
第四节 涂层柔软性检验	(1211)
第五节 涂层被塑料组分软化性检验	(1213)
第六节 涂层老化性能检验	(1215)

第八章 镀层质量检验	(1220)
第一节 锌镀层质量检验	(1220)
第二节 镍镀层质量检验	(1224)
第三节 铜镀层质量检验	(1227)
第四节 银镀层质量检验	(1233)
第五节 金属镀层试纸鉴定法	(1239)
第九章 氧化膜层质量检验	(1242)
第一节 铝及铝合金化学氧化膜层质量检验	(1242)
第二节 镁及镁合金化学氧化膜层质量检验	(1244)
第三节 钢铁零件化学氧化(发蓝)膜层质量检验	(1248)
第四节 铜及铜合金氧化膜层质量检验	(1250)
第二十篇 表面处理安全防护及环保控制	(1253)
第一章 表面处理的安全防护	(1255)
第一节 概述	(1255)
第二节 防火与防爆	(1255)
第三节 防毒	(1262)
第二章 环保与污染控制	(1265)
第一节 表面处理工艺对环境的影响	(1265)
第二节 废水处理	(1268)
第三节 废气净化	(1277)
第二十一篇 表面处理新标准	(1285)

第一篇

表面处理新工艺、 新技术综述

第一章 表面工程的含义及表面处理技术分类

第一节 表面工程的含义及研究对象

在固体材料表面,采用物理方法、化学方法、电化学方法、高真空方法或生物高分子方法等,对表面进行涂装、处理、改性,形成具有特殊功能的表面层,或某种功能的覆盖层。上述从表层设计、选材、表面处理工艺、表层质量控制与监测、工程应用及失效分析全过程称之为表面工程。

上述可见,表面工程综合了材料科学、冶金学、物理、化学、表面科学各门学科的最新成果,是一门正在迅速发展的新型学科。

表面工程研究对象是:固体材料表面层;加工方法是:物理法、化学法、电化学法、高真空法、生物高分子法;手段是:涂装、处理、扩散及固定化;研究目的及作用是:形成特殊功能的表面层及覆盖层,起到装饰、防护、特殊功能(强化、韧化,...)作用。

第二节 表面处理技术分类

根据使用的方法不同,可将表面处理技术分为下述种类。

一、电化学方法

这种方法是利用电极反应,在工件表面形成镀层。其中主要的方法是:

(一)电镀

在电解质溶液中,工件为阴极,在外电流作用下,使其表面形成镀层的过程,称为电镀。镀层可为金属、合金、半导体或含各类固体微粒,如镀铜、镀镍等。

(二)氧化

在电解质溶液中,工件为阳极,在外电流作用下,使其表面形成氧化膜层的过程,称为阳极氧化,如铝合金的阳极氧化。

钢铁的氧化处理可用化学或电化学方法。化学方法是将工件放入氧化溶液中,依靠化学作用在工件表面形成氧化膜,如钢铁的发蓝处理。

二、化学方法

这种方法是无电流作用,利用化学物质相互作用,在工件表面形成镀覆层。其中主要的方法是:

(一)化学转化膜处理

在电解质溶液中,金属工件在无外电流作用,由溶液中化学物质与工件相互作用从而在其表面形成镀层的过程,称为化学转化膜处理。如金属表面的发蓝、磷化、钝化、铬盐处理等。

(二)化学镀

在电解质溶液中,工件表面经催化处理,无外电流作用,在溶液中由于化学物质的还原作用,将某些物质沉积于工件表面而形成镀层的过程,称为化学镀,如化学镀镍、化学镀铜等。

三、热加工方法

这种方法是在高温条件下令材料熔融或热扩散,在工件表面形成涂层。其主要方法是:

(一)热浸镀

金属工件放入熔融金属中,令其表面形成涂层的过程,称为热浸镀,如热镀锌、热镀铝等。

(二)热喷涂

将熔融金属雾化,喷涂于工件表面,形成涂层的过程,称为热喷涂,如热喷涂锌、热喷

涂铝等。

(三)热烫印

将金属箔加温、加压覆盖于工件表面上,形成涂覆层的过程,称为热烫印,如热烫印铝箔等。

(四)化学热处理

工件与化学物质接触、加热,在高温态下令某种元素进入工件表面的过程,称为化学热处理,如渗氮、渗碳等。

(五)堆焊

以焊接方式,令熔敷金属堆集于工件表面而形成焊层的过程,称为堆焊,如堆焊耐磨合金等。

四、真空法

这种方法是在高真空状态下令材料气化或离子化沉积于工件表面而形成镀层的过程。其主要方法是。

(一)物理气相沉积(PVD)

在真空条件下,将金属气化成原子或分子,或者使其离子化成离子,直接沉积到工件表面,形成涂层的过程,称为物理气相沉积,其沉积粒子束来源于非化学因素,如蒸发镀、溅射镀、离子镀等。

(二)离子注入

高电压下将不同离子注入工件表面令其表面改性的过程,称为离子注入,如注硼等。

(三)化学气相沉积(CVD)

低压(有时也在常压)下,气态物质在工件表面因化学反应而生成固态沉积层的过程,称为化学气相镀,如气相沉积氧化硅、氮化硅等。

五、其它方法

主要是机械的、化学的、电化学的、物理的方法。其中的主要方法是。

(一)涂装

闲喷涂或刷涂方法,将涂料(有机或无机)涂覆于工件表面而形成涂层的过程,称为涂装,如喷漆、刷漆等。

(二)冲击镀

用机械冲击作用在工件表面形成涂覆层的过程,称为冲击镀,如冲击镀锌等。

(三) 激光面表处理

用激光对工件表面照射,令其结构改变的过程,称为激光表面处理,如激光淬火、激光重熔等。

(四) 超硬膜技术

以物理或化学方法在工件表面制备超硬膜的技术,称为超硬膜技术。如金刚石薄膜、立方氮化硼薄膜等。

(五) 电泳及静电喷涂

1. 电泳

工件作为一个电极放入导电的水溶性或水乳化的涂料中,与涂料中另一电极构成电解电路。在电场作用下,涂料溶液中已离解成带电的树脂离子,阳离子向阴极移动,阴离子向阳极移动。这些带电荷的树脂离子,连同被吸附的颜料粒子一起电泳到工件表面,形成涂层,这一过程称为电泳。

2. 静电喷涂

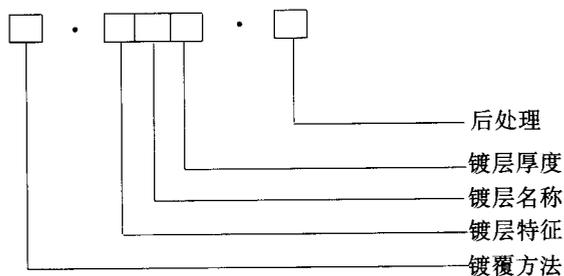
在直流高电压(80~90kV)电场作用,雾化的带负电的油漆粒子定向飞往接正电的工件上,从而获得漆膜的过程,称为静喷涂。

诚然,所有上述种类的划分不是绝对的。如表面处理技术还可划分为表面改性技术、薄膜技术、涂镀层技术三大技术,这里就不再一一述及。

第二章 表面涂覆层处理方法标记符号及金属涂层基本性能

第一节 表面涂覆层及处理方法标记符号

镀覆方法表示顺序为：



后处理 表示符号见表 1-2-1。

镀层特征符号见表 1-2-2。

镀覆方法符号见表 1-2-3。

颜色符号表示见表 1-2-4 及表 1-2-5。

准备工序符号见表 1-2-6。

表 1-2-1 后处理符号

名 称	采用的汉字及汉语拼音		采用符号
	汉 字	汉语拼音	
钝 化	钝	Dun	D
氧 化	氧	Yang	Ya
磷 化	磷	Lin	L
着 色	着	Zhao	Z
热 熔	热	Re	R
扩 散	扩	Kuo	K
铬酸盐封闭	铬封	Ge Feng	G F

表 1-2-2 镀层特征、处理特征符号

名 称	采用的汉字及汉语拼音		采用符号
	汉 字	汉语拼音	
绝 缘	绝	Jue	J
瓷 质	瓷	Ci	C
导 电	导	Dao	D
硬 质	硬	Ying	Y
松 孔	孔	Kong	K
乳 色	乳	Ru	R
黑	黑	Hei	H
双 层	双	Shuang	S
密 封	封	Feng	F
花 纹	纹	Wen	W
光 亮	金光亮	亮	L ₃
	光亮		L ₂
	半光亮		L ₁
	暗		I
缎 面	细光缎面	缎	U ₃
	粗光缎面		U ₂
	无光缎面		U ₁

表 1-2-3 镀覆方法、处理名称符号

名 称	采用的汉字及汉语拼音		采用符号
	汉 字	汉语拼音	
电 镀	电	Dian	D
电化学处理			
化学镀	化	Hua	H
化学处理			
热浸镀	浸	Jin	J
热喷涂	喷	Pen	P
真空蒸发镀	蒸	Zheng	Z
钝 化	钝	Dun	D
氧 化	氧	Yang	Ya
磷 化	磷	Lin	L
铬酸阳极氧化	铬氧	Ge Yang	GY

表 1-2-4 常用颜色符号

名 称	采用的汉字及汉语拼音		采用符号
	汉 字	汉语拼音	
白	白	Bai	B
黑	黑	Hei	H
军 绿	军	Jun	J
彩 虹	彩	Cai	C

表 1-2-5 颜色代号

基础颜色	棕	红	橙	黄	绿	蓝	紫	灰	
代 号	1	2	3	4	5	6	7	8	
常用颜色	白		黑		彩虹色		古铜色		金色
代 号	90		00		55		15		25

表 1-2-6 准备工序符号

名 称	采用的汉字及汉语拼音		采用符号
	汉 字	汉语拼音	
有机溶剂除油	溶除	Rong Chu	RC
化学除油	化除	Hua Chu	HC
化学酸洗	化酸	Hua Suan	HS
化学碱洗	化碱	Huan Jian	HJ
电化学抛光	电抛	Dian Pao	DP
化学抛光	化抛	Hua Pao	HP
机械抛光	机抛	Ji Pao	JP
喷 砂	喷砂	Pen Sha	PS
喷 丸	喷丸	Pen Wan	PW
滚 光	滚光	Gun Guang	GG
刷 光	刷光	Shua Guang	SG
磨 光	磨光	Mo Guang	MG
振动擦光	振光	Zhen Guang	ZG

第二节 涂覆层表示方法举例

涂覆层表示方法举例见表 1-2-7。

表 1-2-7 涂覆层表示方法举例

序号	涂覆层名称	表示方法
1	真空蒸发镀铝	Z·Al
2	热喷涂铝	P·Al
3	热浸锌	J·Zn
4	电镀硬金 2~3 μm	D·YAu 2

序号	涂覆层名称	表示方法
5	化学镀镍 3 ~ 5 μm (需注明厚度范围时)	H·Ni 3 ~ 5
6	细光缎面电化学氧化	D·U ₃ Ya
7	化学导电氧化	H·D Ya
8	电镀锌 15 μm 后白钝化	D·Zn15·I[S00]
9	全光亮电化学氧化后着深蓝色	D·L ₃ Ya·2[S63]
10	电镀含镍 20% 的钯镍合金 2 μm	D·80Pd Ni2
11	多层铜镍铬电镀层 20 μm	D·L ₃ Cu15/Ni5/Cr0.3
12	热浸锡铅焊料	J·(HFSnPb58 - 2)
13	多层全光亮镀铬 25 ~ 30 μm (中间层按有关部门或企业标准规定)	D·L ₃ (Cr)25
14	电化学氧化后铬酸盐封闭	D·Ya·GF
15	喷砂后电镀锌 7 ~ 10 μm	PS/D·Zn7
16	有机溶剂除油	RC

第三节 金属涂层基本性能

一、结合强度

涂(镀)层与基体的结合强度是涂层重要的基本性能。不同表面处理方法所获涂层与基体之结合机理不同,如:热喷涂涂层与基体的结合基本上是机械结合,结合强度不高,而热喷熔之涂层与基体是冶金结合,结合强度就高。

二、孔隙率及密度

一般涂(镀)层(冶金结合除外)均存在不同程度孔隙率。如氧-乙炔热喷涂金属丝(或粉),涂层孔隙率为 6% ~ 8%。金属铬的密度为 7.19g/cm³,而电镀铬层的密度为 6.9 ~ 7.18g/cm³。

三、耐蚀性

涂层的耐蚀性,主要是指涂层耐大气、水及化工介质腐蚀性能。对不同工作环境的涂层,要求有不同的耐蚀性。例如热喷涂 Al 涂层有良好的耐大气腐蚀性能,环氧煤沥青涂层则对土壤有良好的耐蚀性。

四、硬度

不同涂(镀)层的硬度,根据不同需要,有不同的数值。例如化学镀 Ni - P 合金,经 400℃氩气中处理 1h,显微硬度可达 HV 900 ~ 1000。原因是 400℃时生成 Ni₃P 并弥散于涂层之故。又如热喷熔 Ni 基合金可获 HRC 55 ~ 60 的涂层。

五、电阻率

涂(镀)层电阻率取决于涂层密度及纯度。涂层中的微量合金元素、涂层晶界处的微量氧化物、水合氧化物、盐类和有机夹杂物等均影响电阻率。

退火处理可使晶界上杂质弥散,涂层电阻率下降,如铬、铜、银电镀层。

合金镀层的电阻率一般高于铸造合金的电阻率,经退火处理后镀层的电阻率下降。

第三章 三束对表面处理工艺、技术的巨大促进

第一节 概 述

20 世纪 60 ~ 70 年代出现了激光束、电子束、离子束,因它们具有能量密度高、可控性好、加工精细等独特优点,在表面加工技术中获得了广泛的应用,有力地促进了表面改性技术、薄膜技术和涂镀层技术突飞猛进的发展,形成和发展了表面工程,并在工业上获得了巨大的成功。

第二节 激光束引发的新进展

1960 年,世界上第一台红宝石激光器诞生。1974 年,美国通用汽车公司采用激光表面相变技术使汽车转向器壳体内腔(可锻铸铁)耐磨性提高 10 倍。20 世纪 80 年代,已有 17 台激光表面相变处理设备形成的生产线,日处理工件达 33000 件。我国在 20 世纪 90 年代已建有五六条激光处理生产线,仅“一汽”8 台激光器组成的生产线年处理能力就达 30 万只缸套,激光相变处理已在发动机缸体、缸套、活塞环、曲轴、分度卡盘、机床导轨、齿轮轴上得到应用。表面相变的进一步发展是激光表面微精处理(或叫表面织构处理),即

用很细的高密度能量激光束在零件表面扫描,利用快速加热与冷却以及马氏体微小相变(约4%)比体积增加的原理,提高耐磨性。若采用比相变硬化能量更高的激光能量(可达 10^5 W/cm^2),使金属表面快速熔化,并造成熔化金属与基体金属之间很大的温度梯度,激光移开后熔化金属快速凝固,表面获得极细或超细化组织结构,可形成较厚的硬化层(有的可达1mm)称为激光熔凝处理。若激光能量再提高到 $10^7 \sim 10^8 \text{ W/cm}^2$ 进行处理可获得表面非晶态结构,称为激光非晶化或叫激光上釉。通过这些处理可极大地改善材料表面的性能。

若在激光处理时,采用预沉积法或共沉积法在表面沉积一层所希望的元素,再经激光处理,可形成一层与材料本身不同化学成分的新合金,构成激光表面合金化。例如在表面形成Cr、W、Ti、Mn、B、V、Co、Mo等合金化层,或WC+Co、TiC、MoS₂以及WC+Ni+Cr+B+Si合金化层,可明显提高耐磨、耐蚀、耐高温等性能。

若采用在表面上预置涂层或处理时直接送粉的方法,在激光照射下,可使表面形成一层新的激光熔覆涂层,采用这种方法,可在表面上包敷一层Co基、Cr基、Ni基合金或WC、TiC甚至陶瓷材料。

1965年Smith和Turner首次尝试用红宝石激光制备了光学薄膜,1988年Chung和Sankur总结了世界上先进国家激光加热蒸发各种半导体薄膜、金属及其氧化物、氟化物薄膜的研究结果,1987年美国贝尔实验室采用准分子激光器制备出高温超导薄膜,使激光镀膜法成为一种重要的镀膜技术。

此外,还有激光化学气相沉积(LCVD),可制备优质的金刚石膜;激光物理气相沉积(LPVD),可制备BN膜、半导体膜、电介质膜、陶瓷膜等。自从20世纪70年代激光技术进入表面改性工程以来,为表面工程技术的发展带来了一个新的天地。如图1-3-1所示,激光在表面工程技术中之所以能发挥如此大的作用,主要是利用激光的高辐射亮度、高方向性和高单色性三大特点。太阳的辐射亮度约为 $2 \times 10^3 \text{ W/(cm}^2 \cdot \text{Sr)}$,而CO₂激光的辐射亮度可达 $10^5 \text{ W/(cm}^2 \cdot \text{Sr)}$,YAG激光可达 $10^{11} \text{ W/(cm}^2 \cdot \text{Sr)}$,激光束经聚焦后,能在焦点处产生几千乃至上万摄氏度的温度,而且这些辐射亮度是可以控制的。因此,可以按照需要进行材料表面固相相变硬化(淬火),也可以进行表面熔凝、熔覆、表面合金化、表面诱导沉积。

激 光 表 面 改 性	}	激光相变硬化—通过表面淬火,提高表面硬度和耐磨性
		激光熔凝—主要提高耐磨性能和硬度,有铸铁、工具钢、不锈钢、铝合金
		激光非晶化—提高耐磨蚀、抗氧化性能,有铁基、镍基、钴基、铝基材料表面非晶化
		激光熔覆—提高熔覆层与基体冶金结合,保持敷层的高硬、耐磨、耐蚀、抗氧化、耐高温等性能,有钴基、镍基、铬基、WC基、TiC基与廉价的基体金属组合成优异的复合层金属
		激光合金化—提高普通钢、合金钢、高速钢、不锈钢、铝合金性能,合金化的元素有 Ni、Cr、W、Ti、Mn、B、V、Co、Mo 以及各种金属氧化物、碳化物、氮化物
		激光诱导沉积—主要指 LCVD 和 LPVD。LCVD 制备出金刚石膜,LPVD 制备出 BN、半导体膜、电介质膜、陶瓷膜

图 1-3-1 激光表面改性技术

第三节 电子束导致的新进步

电子束在工业中的应用,已有几十年的历史,但在表面改性方面的应用,则始于 20 世纪 70 年代初期。1980 年 Sciaky 公司报导,在美国汽车行业,已有 9 台电子束表面改性处理设备在使用。

电子束属于一种高能量密度的热源,其最大功率密度可达到 10^9 W/cm^2 。用于金属表面的改性,它能在极短的时间内使金属表面熔化,其特点是“快”,迅速加热,迅速冷却,速度可达 $10^3 \sim 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 。采用较低功率密度 $10^3 \sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ 的电子束,其加热速度可达 $10^3 \sim 10^5 \text{ }^\circ\text{C/s}$,可进行金属表面固态相变;延长时间或加大功率密度,可进行金属表面的液态相变。若将某些合金元素预涂敷在金属的表面,然后用电子束加热,便可使金属表面形成与原金属材料的成分和组织完全不同的新的合金层。这种表面合金化技术有两大特点(1)能在材料表面进行各种元素的合金化,改善材料表面性能(2)可在零件需要强化的部位,有选择地进行局部处理,从而使零件的某些部位提高耐磨性、耐蚀性、耐高温氧化性等特种性能。

若使金属表面熔化再停止电子束轰击,熔化处快速凝固,使金属表面形成精细的显微组织,提高表面硬度和韧性。若电子束加热之前,预涂敷一层合金粉末或化合物粉末,如 B_4C 、 WC 、 Cr_3C_2 等粉末,形成电子束表面涂覆,则可形成新的涂覆合金层,可以是极耐腐蚀层或极耐磨层。

早期电阻丝加热的物理沉积(PVD)获得电子束这种高能量密度热源后完全改变了过去仅能沉积低熔点金属膜层的局面,而成为几乎可以沉积所有的金属膜层的工艺技术,如碳化物层、氮化物层和氧化物层等,使成膜技术出现一个新的局面。

电子束表面改性工艺分类,见图 1-3-2。

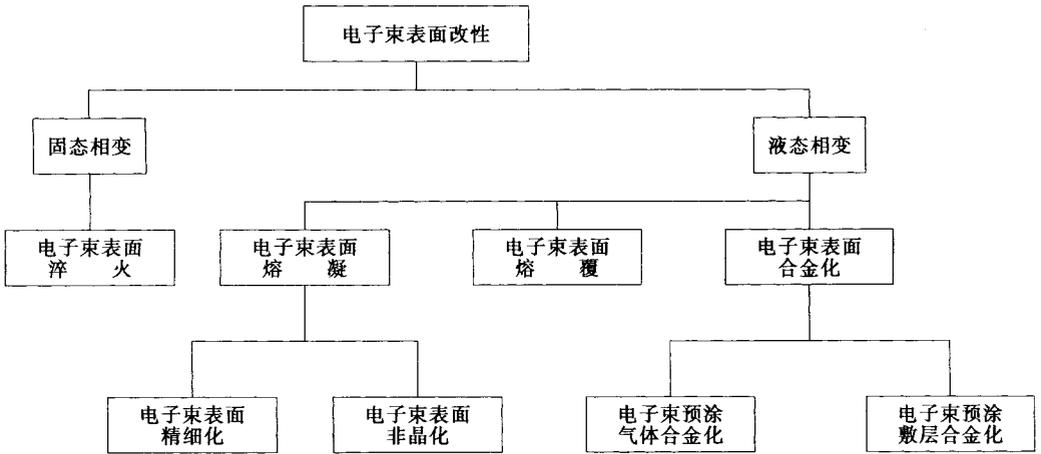


图 1-3-2 电子束表面改性工艺分类

第四节 离子束促成的巨大成就

当离子源中引出的离子束在电场作用下得到加速并注入到材料表面时,可以改变材料的表面特性。这种研究始于 20 世纪 60 年代。

20 世纪 70 年代中期离子注入技术进入到半导体材料的表面改性,采用离子注入精细掺杂取代热扩散工艺,使半导体从单个晶体管加工而发展为平面集成电路加工;20 世纪 70 年代末期离子注入、离子刻蚀和电子束曝光技术的结合,形成了集成电路微细加工新技术,它的发展促进集成电路飞速发展,达到今天的超大规模集成电路(VLSI)的新阶段。从而,促进了今天的电子工业成为全新的电子工业,促进了计算机和光通信技术的全面发展。这就是离子注入对材料(Si 和 GaAs)进行表面改性后,所作出的重大贡献。集成电路的特征尺寸发展如图 1-3-3 所示。由图可见,从 20 世纪 70 年代 16kB 到 90 年代中期 64MB 超大规模集成电路技术,集成度提高了 4000 倍,集成度提高的最关键因素是掺杂层更薄和线条更精细(称之为集成电路特征尺寸,从几个微米下降到 $0.18\mu\text{m}$)。据美国 Texas 公司 Spencer 估计,到 2007 年,动态存储器和随机存储器将发展到 16GB 和 1GB,微处理机芯片和 DRAM 管芯尺寸将分别从目前的 250mm^2 和 132mm^2 发展到 1250mm^2 和 1000mm^2 、特征尺寸将从 $0.5\mu\text{m}$ 下降到 $0.1\mu\text{m}$,这是一项艰巨的任务,仍然

需要离子注入技术加快发展,使掺杂层更薄,处理程序更复杂。由图 1-3-4 可见,Bi-CMOS 集成电路从 16kB 发展到 64MB,离子注入工序从 3 道增加到 20 道以上。

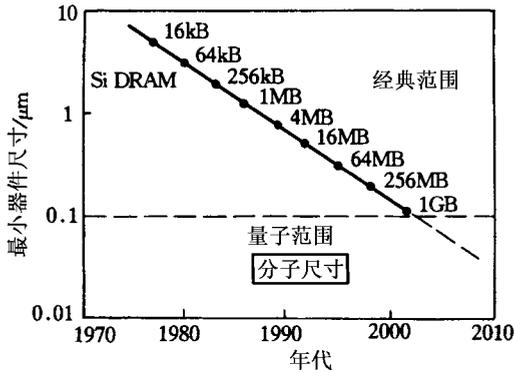


图 1-3-3 集成电路特征尺寸与年代发展关系

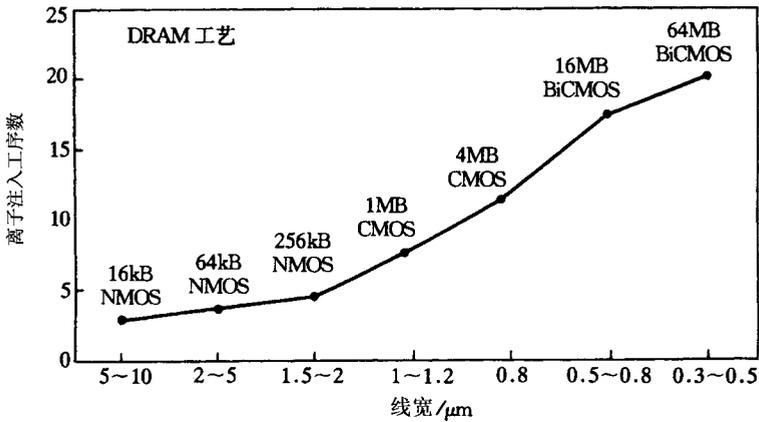


图 1-3-4 从 16kB NMOS 到 64MB BiCMOS 离子束注入的次数

与半导体离子注入相比,非半导体中离子束材料表面改性的发展很缓慢,这是由于材料表面处理量大(以 kg 计,而半导体以 g 计),体积庞大,且形状复杂。强束流氮离子注入机,特别是金属蒸发真空弧离子源(MEVVA)的问世,可提供几乎所有金属离子,束流强度可达数百毫安级水平。等离子体淹没全方位离子注入机的研制成功,使离子注入工艺更趋简化,效率更高。离子注入的特点是(1)可注入各种离子(2)注入剂量和深度可精确控制(3)离子注入不受材料表面固溶度的限制(4)可以注入多种离子复合(5)一般不改变零件外形尺寸和光洁度。

离子注入已成为电子工业的重要制造技术,同时,离子注入也是金属材料表面改性,从而提高材料表面摩擦性能、抗氧化性能、抗腐蚀性能的一种新兴技术手段。如:钢中注

入 N、Ti、Ta、Co 和 Mo + C、Ti + C、W + C 等可降低钢表面的摩擦系数 ;钢中注入 Mo、V、Ti、Co 可提高钢表面硬度 ;钢中注入 Cr、Ti、Mo + C 等可提高材料基体的耐蚀性能 ;合金钢中注入 Y、Ce 钛中注入 Sr、La 等可提高基体材料抗氧化性能。离子注入在改进陶瓷表面韧性与摩擦性方面也已显示出一定的能力。离子注入还可以引起高分子聚合物的交联、降解、石墨化等 ,从而改善其强度或光学特性。

由上可见 ,有了现代的电子束、激光束、离子束这“三束”技术 ,表面加工技术才迈上了一个新台阶 ,才有了现代的表面加工技术 ,才有了现代表面加工技术突飞猛进的发展 ,出现了激光辅助化学气相沉积 ,电子束辅助化学气相沉积 ,出现了现代物理气相沉积、电子束辅助物理气相沉积 ,出现了离子注入和离子束辅助沉积 ,出现了激光电镀 ,出现了超大规模集成电路等等。

在特别强调“三束”的作用时 ,应该说等离子体技术在近代表面工程的发展中 ,也起到了相当重要的作用 ,例如等离子体化学气相沉积 ,由于等离子体的作用 ,显著地增强了化学反应 ,降低了沉积温度 ,可以在 350℃ 以下实现许多膜层的化学气相沉积(可参见图 1-3-3、图 1-3-4) ;还有如等离子体扩渗、等离子喷涂、等离子微弧铝合金表面阳极氧化(表面陶瓷化)。

总而言之 ,没有现代的“三束”技术的出现和发展 ,就没有现代的表面加工技术 ,也就没有现代的表面改性科学 ,没有现代表面工程学 ,没有现代高科技的重大进步。这是表面工程第一个突破性进展 ,其特征是形成了表面工程学 ,可以在表面上形成所期望的表面或表面层。

第四章 先进的表面处理新工艺、新技术

第一节 概 述

在人类的发展史上,材料的使用经历了石器时代、青铜时代和钢铁时代,现在进入了复合材料时代。在现在这个时代,表面加工技术起着特别重要的作用。

在近代历史上,人们认识到表面性能障碍限制了大多数技术领域的进步,而材料科学家和工程师正是通过革新表面加工技术缓解了这种限制,使大多数技术领域取得了长足的进步,同时也加速了表面工程本身的革命。表面工程技术的开发、进步和利用,特别是在20世纪70~80年代以来的这20多年之中,“三束”技术的进入,80~90年代的表面工程研究热潮的出现,各工业领域从表面工程的技术发展中获得了巨大的好处;工业进步,反过来又成为巨大的动力,推动着表面工程的发展,推动着表面工程技术的发展。本章着重介绍的是气相沉积工艺(包括化学气相沉积和物理气相沉积)、离子注入、离子辅助沉积、电火花沉积、化学镀和脉冲电镀、激光电镀、复合沉积技术、薄膜技术等近十几年来快速发展的先进技术。

第二节 化学气相沉积工艺

主要的化学气相沉积工艺(CVD)示于图1-4-1,化学气相沉积有人称为化学气相

镀、热化学镀、热解镀或燃气镀。它是这样一种沉积工艺,被沉积物体和沉积元素(单元或多元)蒸发化合物置于反应室,当高温气流进入反应室时,可控制的反应室可使其发生一种合适的化学反应,导致被沉积物体的表面形成一种膜层,同时蒸发反应产物及多余物从反应室排除。



图 1-4-1 基本化学气相沉积方法和等离子体衍生方法

CVD 反应温度一般在 900 ~ 1200℃,中温 CVD(例如 MOCVD)反应温度在 500 ~ 800℃。若通过气相反应的能量激活,还可把反应温度降低。

常压化学气相沉积(NPCVD)或大气压下化学气相沉积(APCVD)是在 0.01 ~ 0.1MPa 压力下进行,低压化学气相沉积(LPCVD)则在小于 10⁻⁴ MPa 下进行。“辅助”CVD 的工艺较多,主要有:电子辅助 CVD(EACVD,也称为电子束辅助 CVD、电子增强 CVD 或电子束诱导 CVD),涂层的形成在电子作用下得到改进;激光辅助 CVD(LACVD,也称为激光 CVD 或光子辅助 CVD),涂层的形成在激光辐照作用下得到改进;热丝 CVD(也称为热 CVD),一根热丝放在被镀物件附近进行沉积;金属有机化合物 CVD(MOCVD),是在一种有机金属化合物气氛(这种气氛在室温时是稳定的,但在高温下分解)中进行沉积,这种工艺被广泛用于电子工业,例如,当用于生长单晶材料膜时,这种工

艺称为金属有机气相外延 (MDVPE)。CVD 的进一步发展是化学气相浸渍 (CVI) 或叫化学气相注入, 在这种工艺中由多孔材料制成的物件被注入某种元素以强化基材性能。

等离子辅助 CVD (PACVD), 也称为等离子活化 CVD、等离子援助 CVD、等离子增强 CVD 或辉光放电 CVD, 是低压 CVD 的一种形式。在这种工艺中, 气相反应物的能量在反应室由于等离子体的发生而提高, 其优点是可以在较低的基材温度下获得所希望的膜层性能。PACVD 根据等离子体发生的方法可以分为直流等离子 CVD、脉冲等离子 CVD、交流等离子 CVD、射频等离子 CVD 和微波等离子 CVD 等几种类型。在直流等离子 CVD 工艺中, 对基材使用一种直流偏压, 在脉冲等离子 CVD 工艺中, 是一种非连续的直流偏压, 而在交流等离子 CVD 中, 等离子体是由于周期性交替偏压的应用产生的, 射频等离子 CVD (RF PACVD), 电压频率在无线电频率范围 (也就是 10kHz ~ 1GHz 之间), 这可以由电感电容耦合等离子体实现, 而微波等离子辅助 CVD 工艺中, 等离子是由微波发生, 通常是由外部微波发生器引入反应室, 频率比现用的大 1GHz。等离子体化学气相沉积的例子, 见图 1-4-1。

原子层外延 (ALE) CVD 是一种有趣的 CVD 衍生方法。这是一种低压工艺, 挥发再生剂脉冲式地引入反应室, 周期性地排除不需要的反应产物, 可以控制膜的成长, 现在该工艺已用于生产电荧光膜。

化学气相沉积曾经是真空技术广泛用于陶瓷沉积的第一种技术, 特别是对工具涂层更是这样。20 世纪 80 年代早期, 随着等离子体辅助 PVD 工艺出现, 在一定范围内曾有一种舆论认为 CVD 的使用将会衰落。事实上, CVD 在工具方面应用确实衰落了, 但在其他领域 (例如 CVI、ALE 的工艺中) 却有着很好的未来, 这主要是由于这种工艺具有非常好的渗入特性。

化学气相沉积工艺方法沉积的金属涂层、陶瓷涂层、无机涂层材料, 分别见表 1-4-1、表 1-4-2、表 1-4-3。等离子体化学气相沉积的薄膜, 见表 1-4-4。

表 1-4-1 化学气相沉积工艺沉积的金属涂层

沉积物	金属反应物	其他反应物	沉积温度 /°C	压强 /kPa	沉积速率 / $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$
W	WF ₆	H ₂	250 ~ 1200	0.13 ~ 101	0.1 ~ 50
	WCl ₆	H ₂	850 ~ 1400	0.13 ~ 2.7	0.25 ~ 35
	WCl ₆	—	1400 ~ 2000	0.13 ~ 2.7	2.5 ~ 50
	W(CO) ₆	—	180 ~ 600	0.013 ~ 0.13	0.1 ~ 1.2
Mo	MoF ₆	H ₂	700 ~ 1200	2.7 ~ 46.7	1.2 ~ 30

沉积物	金属反应物	其他反应物	沉积温度 /°C	压强 /kPa	沉积速率 / $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$
	MoCl ₅	H ₂	650 ~ 1200	0.13 ~ 2.7	1.2 ~ 20
	MoCl ₅	—	1250 ~ 1600	1.3 ~ 2.7	2.5 ~ 20
	M(CO) ₆	—	150 ~ 600	0.013 ~ 0.13	0.1 ~ 1
Re	ReF ₆	H ₂	400 ~ 1400	0.13 ~ 13.3	1 ~ 15
	ReCl ₅	—	800 ~ 1200	0.13 ~ 26.7	1 ~ 15
Nb	NbCl ₅	H ₂	800 ~ 1200	0.13 ~ 101	0.08 ~ 25
	NbCl ₅	—	1880	0.13 ~ 2.7	2.5
	NbBr ₅	H ₂	800 ~ 1200	0.13 ~ 101	0.08 ~ 25
Ta	TaCl ₅	H ₂	800 ~ 1200	0.13 ~ 101	0.08 ~ 25
	TaCl ₅	—	2000	0.13 ~ 2.7	2.5
Zr	ZrI ₄	—	1200 ~ 1600	0.13 ~ 2.7	1 ~ 2.5
Hf	HfI ₄	—	1400 ~ 2000	0.13 ~ 2.7	1 ~ 2.5
Ni	N(CO) ₄	—	150 ~ 250	13.3 ~ 101	2.5 ~ 3.5
Fe	Fe(CO) ₅	—	150 ~ 450	13.3 ~ 101	2.5 ~ 50
V	VI ₂	—	1000 ~ 1200	0.13 ~ 2.7	1 ~ 2.5
Cr	CrI ₃	—	1000 ~ 1200	0.13 ~ 2.7	1 ~ 2.5
Ti	TiI ₄	—	1000 ~ 1400	0.13 ~ 2.7	1 ~ 2.5

注 资料来源为 Holz[1968]

表 1-4-2 化学气相沉积工艺沉积的陶瓷涂层

化合物类型	涂层	化学混合物	沉积温度/°C	工艺方法	应用
碳 化 物	TiC	TiCl ₄ - CH ₄ - H ₂	900 ~ 1000	NPCVD	耐 磨
		TiCl ₄ - CH ₄ (C ₂ H ₂) - H ₂	400 ~ 600	PACVD	导 电
	HfC	HfCl _x - CH ₄ - H ₂	900 ~ 1000	NPCVD	耐磨/抗腐蚀/氧化
		ZrC	ZrCl ₄ - CH ₄ - H ₂	900 ~ 1000	NPCVD
	ZrC	ZrBr ₄ - CH ₄ - H ₂	> 900	NPCVD	耐磨/抗腐蚀/氧化
		SiC	CH ₃ SiCl ₃ - H ₂	1000 ~ 1400	NPVCD
	SiH ₄ - C _x H _y		200 ~ 500	PACVD	导电、抗腐蚀/氧化
	B ₄ C	BCl ₃ - CH ₄ - H ₂	1200 ~ 1400	NPVCD	耐 磨
	B _x C	B ₂ H ₅ - CH ₄	400	ACVD	耐磨、导电、抗腐蚀
	W ₂ C	WF ₆ - CH ₄ - H ₂	400 ~ 700	NPCVD	耐 磨
	Cr ₇ C ₃	CrCl ₂ - CH ₄ - H ₂	1000 ~ 1200	NPVCD	耐 磨
	Cr ₃ C ₂	Cr(CO) ₆ - CH ₄ - H ₂	1000 ~ 1200	NPVCD	耐 磨
TaC	TaCl ₅ - CH ₄ - H ₂	1000 ~ 1200	NPCVD	耐磨、导电	
VC	VCl ₂ - CH ₄ - H ₂	1000 ~ 1200	NPCVD	耐 磨	
NbC	NbCl ₅ - CCl ₄ - H ₂	1500 ~ 1900	NPCVD	耐 磨	

第四章 先进的表面处理新工艺、新技术

化合物类型	涂层	化学混合物	沉积温度/°C	工艺方法	应用
氮化物	TiN	$TiCl_4 - N_2 - H_2$	900 ~ 1000	NPCVD	耐 磨
	HfN	$HfCl_x - N_4 - H_2$	900 ~ 1000	NPCVD	耐磨、抗腐蚀/氧化
		$HfCl_4 - NH_3 - H_2$	> 800	NPCVD	耐磨、抗腐蚀/氧化
	Si ₃ N ₄	$SiCl_4 - NH_3 - H_2$	1000 ~ 1400	NPCVD	耐磨、抗腐蚀/氧化
		$SiCl_4 - NH_3 - H_2$	250 ~ 500	PACVD	导电、抗腐蚀/氧化
		$SiH_4 - N_2 - H_2$	300 ~ 400	PACVD	导 电
	BN	$BCl_3 - NH_3 - H_2$	1000 ~ 1400	NPCVD	耐 磨
		$BCl_3 - NH_3 - H_2$	25 ~ 1000	PACVD	导 电
		$BH_3N(C_2H_5)_3 - Ar$	25 ~ 1000	PACVD	导 电
		$B_{3N}3H_6 - Ar$	400 ~ 700	NPCVD	导电、耐磨
		$BF_3NH_3 - H_2$	1000 ~ 1300	NPCVD	耐 磨
		$B_2H_6 - NH_3 - H_2$	400 ~ 700	PACVD	导 电
	ZrN	$ZrCl_4 - N_2 - H_2$	1100 ~ 1200	CCVD	耐磨、抗腐蚀/氧化
		$ZrBr_4 - NH_3 - H_2$	> 800	CCVD	耐磨、抗腐蚀/氧化
	TaN	$TaCl_5 - N_2 - H_2$	800 ~ 1500	CCVD	耐 磨
AlN	$AlCl_3 - NH_2 - H_2$	800 ~ 1200	CCVD	耐 磨	
	$AlBr_3 - NH_2 - H_2$	800 ~ 1200	CCVD	耐 磨	
	$AlBr_3 - NH_2 - H_2$	200 ~ 800	PACVD	导电、耐磨	
	$Al(CH_3)_3 - NH_3 - H$	900 ~ 1100	CCVD	导电、耐磨	
VN	$VC_{14} - N_2 - H_2$	900 ~ 1200	CCVD	耐 磨	
NbN	$NbCl_5 - N_2 - H_2$	900 ~ 1300	CCVD	耐磨蚀、导电	
氧化物	Al ₂ O ₃	$AlCl_3 - CO_2 - H_2$	900 ~ 1100	CCVD	耐磨、抗腐蚀/氧化
		$Al(CH_3)_3 - O_2$	300 ~ 500	CCVD	导电、抗腐蚀
		$Al[OCH(CH_3)_2]_3 - O_2$	300 ~ 500	CCVD	导电、抗腐蚀
		$Al(OC_2H_5)_3 - O_2$	300 ~ 500	CCVD	导电、抗腐蚀
	SiO ₂	$SiH_4 - CO_2 - H_2$	200 ~ 600	PACVD	导电、耐磨
		$SiH_4 - N_2O$	200 ~ 600	PACVD	导 电
	TiO ₂	$TiCl_4 - H_2O$	800 ~ 1000	CCVD	耐磨、抗腐蚀
		$TiCl_4 - O_2$	25 ~ 700	PACVD	导 电
		$Ti[OCH(CH_3)_2]_4 - O_2$	25 ~ 700	PACVD	导 电

表 1-4-3 化学气相沉积工艺沉积的无机涂层

涂层材料	基体材料	沉积材料	沉积温度/°C
MoC	钢	$M(CO)_6 - H_2$	350 ~ 475
TiSiC	石墨、钼	$TiCl_4 - SiCl_4 - CCl_4 - H_2$	> 1000
VC	钨	$WCl_4 - C$	1500 ~ 2000
W ₂ C	钢	$WF_6 - CO - H_2$	600 ~ 1000
	硬质合金	$W(CO)_6 - H_2$	350 ~ 400
ZrC	各种基体氧化物	$Zr(气) - CH_4$	870
		$Zr_{14} - C_2H_6$	900 ~ 1400
CrN	钢	$Cr(气) - N_2 - Ar$	20 ~ 500
Fe ₄ N	钢、铁	$N_2 - H_2$	520
SiN ₄	硅	$SiH_4 - N_2H_4 - H_2$	550 ~ 1150
	各种基体	$Si_3N_4(靶) - N_2 - Ar$	< 100
	各种基体	$SiN_4 - NH_3$	< 40
	硅-铝合金	$S(气) - N_2 - Ar$	100 ~ 300
(SiAl)N	硅-铝合金	$(Si + Al)(气) - NH_3$	100 ~ 300
Ta _x N	玻璃、三氧化二铝	$Ta(靶) - N_2 - Ar$	100
Cr ₂ O ₃	玻璃	$Cr(AA)_3$	520 ~ 560
		$Cr(CO)_6 - O_2(H_2O, CO_2)$	400 ~ 600
Fe ₂ O ₃	玻璃	$Fe(AA)_3$	400 ~ 550
HfO ₂	硅	$H(AA)_4 - O_2 - He$	450 ~ 700
Nb ₂ O ₅	各种基体	$Nb(OC_2H_5)_5 - O_2 - He$	450
In ₂ O ₃	玻璃	$In(AA)_3 - 空气$	470 ~ 520
	石英	$SiCl_4 - O_2 - Ar$	≤ 1000
SiCO ₂	钢、硅	$SiH_4 - O_2 - Ar(或 N_2)$	300 ~ 450
	硅	$SnCl_4 - O_2$	600 ~ 800
SnO ₂	玻璃	$SnCl_4 - 空气(H_2O)$	480 ~ 500
	二氧化硅、三氧化二铝	$TaCl_5 - O_2 - H$	600 ~ 900
Ta ₂ O ₅	各种基体	$Ta_8(OC_2H_5)_8 - O_2 - He$	450

涂层材料	基体材料	沉积材料	沉积温度/°C
V ₂ O ₃	钢	V(气)-O ₂	≥25
	玻璃	V(AA) ₃	450~510
ZrO ₂	硅	Zr(AA) ₄ -O ₂ -He	450~700
	硬质合金	ZrCl ₄ -CO ₂ -CO-H ₂	1000
MoB	钨	MoCl ₅ -BBr ₃	1400~1600
NbB ₂	钽	NbBr ₅ -BBr ₃	1500
	石英	NbCl ₃ -BCl ₃ -H ₂	950~1200
TaB ₂	钨	TaBr ₅ -BBr ₃	1500
TiB ₂	钢、石墨	TiCl ₄ -BCl ₃ -H ₂	>800
WB	钨	WCl ₆ -BBr ₃	1400~1600

表 1-4-4 等离子体化学气相沉积工艺沉积的薄膜

沉积物	反应体系	沉积温度/°C
α-Si:H	SiH ₄	250~300
多晶硅	SiH ₂ Cl ₂ /Ar	525~575
微晶硅	SiH ₄ /He	400
外延硅	SiH ₄	775
W	WE ₆ /H ₂	350
Mo	MoF ₆ /H ₂	350
硅化钨	WF ₆ /SiH ₄ /H ₂	230
硅化钛	TiCl ₄ /SiH ₄	210
硅化钼	MoCl ₅ /SiH ₄ /H ₂ Ar	400
氮化硅	SiH ₄ /NH ₃	275
	SiH ₄ /N ₂	350
氮化硼	B ₂ H ₂ /NH ₃	300
氮化钛	TiC ₄ /H ₂ /N ₂	~500
氮化镓	TMGa/NH ₃ (N ₂)	<600
氮化铝	TMAI/NH ₃ (N ₂)	~100

沉积物	反应体系	沉积温度/℃
氮化硅	$\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{O}_2$ (或 CO)	200
SiO_2	$\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$	200 ~ 300
TiO_2	TiCl_4/O_2	200 ~ 400
ZnO	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{O}_2$ (CO)	200
SnO	SnCl_4/O_2	130
Al_2O_3	$\text{TMAl}/\text{N}_2\text{O}$	230 ~ 300
GaAs	TMGa/AsH_3	< 450
类金刚石	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}$	
B-C-N-H	$\text{B}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ar}-\text{N}_2$	
TiC	$\text{TiCl}_4/\text{CH}_4/\text{Ar}$	500
PSG	$\text{PH}_3/\text{SiH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$	340
BPSG	$\text{PH}_3/\text{SiH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$	340
Y_2O_3	$\text{Y}(\text{DPM})_2/\text{O}_2$	100

第三节 物理气相沉积工艺

物理气相沉积工艺(PVD)是指在真空条件下,至少有一种沉积元素被雾化(原子化)情况下,进行的气相沉积工艺。它可以用辉光放电或等离子体的作用辅助进行,这时称为等离子辅助PVD(PA-PVD)。物理气相沉积能够在各种基材上沉积金属合金、陶瓷和聚合物膜层,基材的界面可以得到改进,膜层的特性(即厚度、结构和组成)可以控制。与化学气相沉积(CVD)相比,它具有沉积温度低(CVD为 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$,PVD为 $200 \sim 400^\circ\text{C}$)、沉积速度高(CVD为 $1 \sim 2\mu\text{m}/\text{h}$,PVD为 $4 \sim 50\mu\text{m}/\text{h}$)等特点。

物理气相沉积(PVD)包括蒸镀、溅射和离子镀(见图1-4-2)。

一、蒸发 PVD

这是将膜层材料加热,使材料蒸发雾化并沉积的工艺,主要有电阻蒸发、感应蒸发、

激光蒸发、电子束蒸发和电弧蒸发五种。

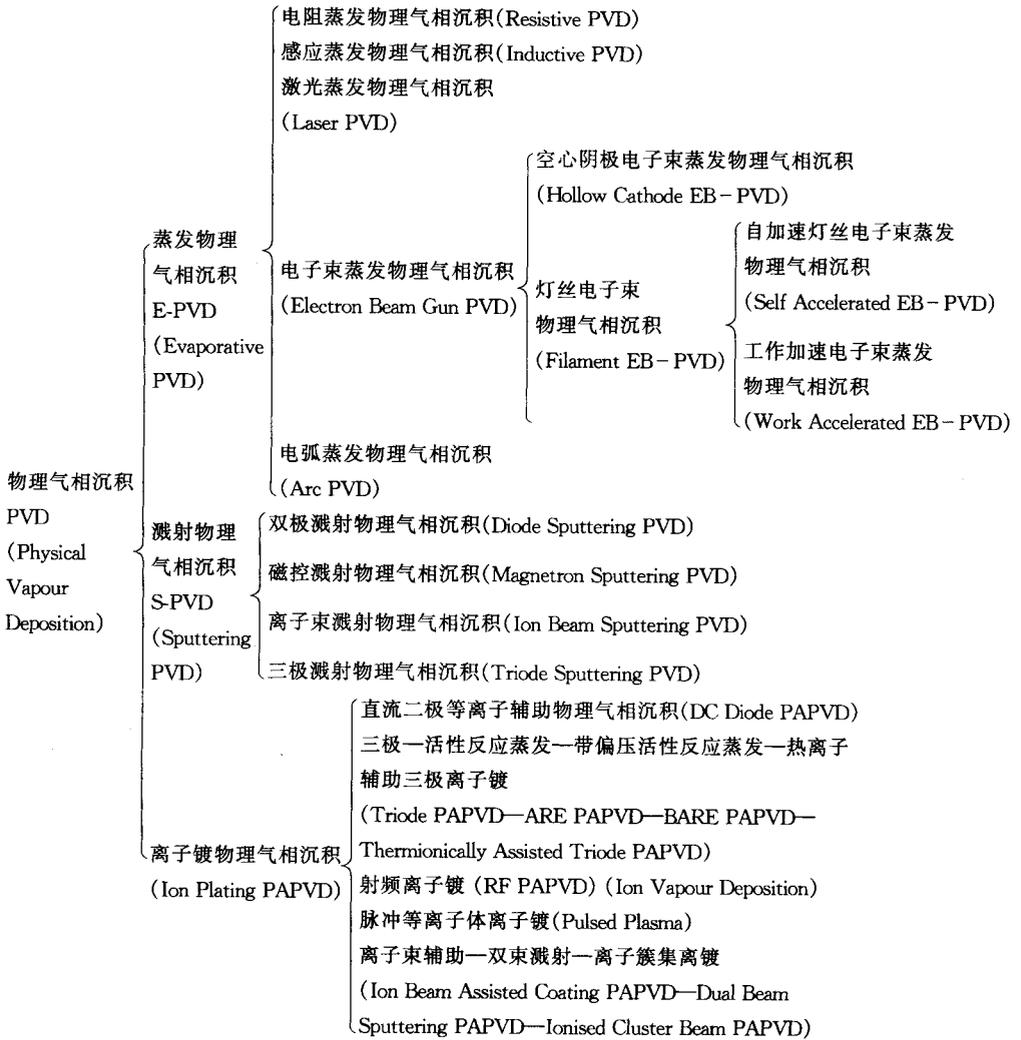


图 1-4-2 物理气相沉积工艺及其衍生

电阻蒸发 PVD 被蒸发的金属或合金与电阻加热器支架接触(例如灯丝或坩埚),主要用于沉积 Al、Ag、Cd 等膜层,其限制是被蒸发材料的蒸发温度必须低于支架材料的熔点。

感应蒸发 PVD 指膜层材料的蒸发是通过直接或间接的电磁感应加热而实现,用于沉积 Ti、Be 金属层。

激光蒸发 PVD 是采用激光束加热使膜层材料蒸发、沉积的,主要用于沉积 Y、Ba、Cu

氧化物等超导薄膜。

电子束蒸发 PVD(EB-PVD)是目前发展的重点,它采用一束加速的电子束轰击加热,使膜层材料蒸发、沉积。与其他加热方式不同的是 EB-PVD 没有蒸发温度上限限制,所以 EB-PVD 可以蒸发难熔金属和陶瓷,通常采用水冷却的铜坩埚以增加蒸发速率。这种方法不仅可用于沉积用作光学薄膜的金属薄膜,还可以沉积碳化物、氮化物和氧化物薄膜,沉积速率可能很高(大于 $10\mu\text{m}/\text{min}$),材料蒸发源可以迅速更换,以便沉积不同膜层。

电子束源有两种主要类型:空心阴极电子束 PVD,电子是由空心阴极发生的(具有负偏压的难熔材料管容纳蒸发源),在空心管内放电约束,导致强烈电子束向蒸发区发射;灯丝电子束 PVD,电子是由加热灯丝的热离子发射的,它可以分为“自加速”和“工作加速”灯丝电子束蒸发,前者电子加速是通过灯丝附近的阳极,因此高能量的电子束能偏转朝向蒸发源,而后者电子加速是借助于灯丝和蒸发源的电位差,这类电子束比自加速灯丝电子束 PVD 工艺具有较低的能量和较高电流。

电弧蒸发 PVD,材料蒸发是在电弧放电(通常作为阳极)后挥发,通常电弧斑可以任意移动,或由电磁场或静电场控制。与其他的 PVD 相比,这种工艺没有燃池,蒸发源可以在任何方向上被加热,其结果是在一个真空室内围绕物件有多个蒸发源,主要用于沉积 C、W 等导电膜层。

二、溅射 PVD

这种工艺是通过溅射使涂层材料雾化而沉积涂层的工艺。当入射离子(或粒子)轰击靶材表面时,使靶材表面原子飞逸出来的过程称为溅射(Sputtering)。它具有可溅射的材料广泛、沉积离子能量大、设备简单、工艺不复杂等特点,可用来沉积各种金属膜和氧化物膜,广泛用于电子工业、光学、机械、化工行业。例如,1976 年美国采用三极溅射,首次在航空发动机涡轮叶片上沉积 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 热障涂层,攻克了经使用而不易剥落的技术关键;又如现代城市高大豪华建筑的幕墙玻璃所用的阳光控制膜就是采用溅射技术制备的。该膜第一层为化合物膜(In_2O_3 、 SnO_2 、 TiN 等),形成不同色彩;第二层为金属膜(Cu 、 Cr 、 Ti 、 Ag 、不锈钢等),以调整阳光通过玻璃的透过率和反射率;第三层为氧化物膜(如 TiO_2),以保护膜层,防止变质和划伤。这是比蒸发 PVD 冷的工艺,另外不同熔池也简化了操作,但沉积速率要低,它的另一个优点是合金和化合物沉积的膜层成分与靶材成分相近。该工艺可以分成(1)双极溅射 PVD,靶材具有直流或射频电压的负偏压,接地蒸发室作为阳极,发生辉光放电和溅射所需的高动能离子和非带电粒子。靶材表面

附近施加一磁场构成磁控溅射,增加溅射速率。这限制了从靶中逸出的第二元素的螺旋轨道,因此延长了离子的通道长度,增加了离子化的程度,也就增加了高动能离子和非带电粒子在靶材表面轰击量。(2)三极溅射 PVD,可以控制和增加溅射速率,这是通过靶材附近借助热离子电子发射灯丝增加离子化电子,正偏压电极用于加速电子,也增加离子化,增加靶材溅射速率。离子束溅射 PVD 需要的离子是直接朝着靶材的一束发生的,以达到控制溅射速率和改善工艺特性。

三、离子镀(Ion-plating)PAPVD

离子镀又称等离子辅助物理气相沉积或离子气相沉积,是指被沉积物体在沉积前或沉积过程中,受到高动能离子和非带电粒子的轰击。沉积前的轰击是采用惰性气体等离子体(也就是氩气)按溅射机理清洗表面,在沉积过程中,膜层原子和剩余的气体原子继续带着高动能轰击表面,这导致了基材与膜层原子在界面上的混合,从而增加了结合力,改善了膜层结构。1963年 Mattox 发明二极离子镀,1967年投入工业生产,日本人称之为干法电镀,1970年 Chamber 等研究了电子束离子镀,1973年村山洋一等人发明了射频离子镀,后来又发展了多弧离子镀,1979年 Weissmantel 等研制成功离子束辅助沉积,成为制备各种超硬化合物表面改性(例如 TiN、SiC、BN、Si₃N₄、DLC 等)及功能薄膜(如 PbTiO₃ 铁电薄膜)的重要方法。在离子镀膜过程中,若在真空室中导入能和金属蒸气起反应的气体(如 O₂、N₂、C₂、H₂、CH₄)代替 Ar(或部分代替),则发生化学反应形成反应离子镀,在工件表面上形成碳化物(TiC、ZrC、NbC、Ta₂C、HfC 等)、氮化物(TiN、HfN、CrN、Ta₃N₅ 等)和氧化物(TiO₂、SiO₂、AlO₂、Cr₂O₃、ZrO₂、InO₂ 等)。离子镀具有反应温度低(小于 550℃)、沉积速率快、镀层致密、附着性好等特点。在基本 PAPVD 工艺(直流二极工艺)中,被沉积的物体作为直流辉光放电的阴极,接地真空室壁起着阳极作用,或增加一个正偏压电极与接地真空室壁连通(直流三极工艺),由于阳极表面的增加和二次电子的发射,增加了辉光放电。任何从蒸发源发射出的电子都会被加速而高速射向阴极,从而进一步增加离子化的程度。与这种工艺不同的是活化反应蒸发工艺(ARE),这是直流三极 PAPVD 工艺,通过引入反应气体(例如氮、氧或乙炔)用于沉积陶瓷,即与蒸发的金属反应形成氮化物、氧化物或碳化物。通常被沉积物件分别加热(例如用辐射加热),与沉积室没有偏压。另一种情况,给物件施加一个负偏压,称这工艺为偏压活化反应蒸发(BARE)。热离子辅助三极 PAPVD 工艺,一种电子发射源(或多源)引入沉积室,而且通常是以加热灯丝形式引入,这种灯丝可以用于与正极相连接,或者被加以负偏压,接地的沉积室壁起阳极作用。这个系统通过增加离子化程度,维持低电压放电(甚至没有蒸发)

提供强化放电能力,这个工艺通过蒸发时注入合适的反应气体,也可以用于沉积陶瓷膜层。离子镀技术应用可参见表 1-4-5。

表 1-4-5 离子镀技术的应用

镀层材料	基体材料	功 能	应 用
Al,Zn,Cd	高强度,低碳钢螺栓	耐 蚀	飞机,船舶,一般结构用件
Al,W,Ti,TiC	一般钢,特殊钢,不锈钢	耐 热	排气管,枪炮,耐热金属材料
Au,Ag,TiN,TiC, Al, Cr,Cr-N,Cr-C	不锈钢,黄铜, 塑料, 型钢,低碳钢	装 饰	手表,装饰物(着色) 模具,机器零件
TiN,TiC,TiC, TiAlN,HfN,ZrN, Al ₂ O ₃ ,Si ₃ N ₄ , BN,DLC,TiHfN	高速钢,硬质合金	耐 磨	刀具,模具
Ni,Cu,Cr	ABS树脂	装 饰	汽车,电工、塑料、零件
Au,Ag,Cu,Ni W,Pt Cu Ni-Cr SiO ₂ ,Al ₂ O ₃ Be,Al,Ti,TiB ₂ DLC Pt Au,Ag NbO,Ag In ₂ O ₃ -SnO ₂ Al,In(Ga)	硅 铜合金 陶瓷,树脂 耐火陶瓷绕线管 金 属 金属,塑料,树脂 固化丝绸,纸 硅 铁镍合金 石 英 玻 璃 Al/GaAs,Ti(Ca)/CdS	电极,导电膜 触点材料 印刷电路板 电 阻 电容,二极管 扬声器振动膜 集成电路 导线架 陶瓷-金属焊接 液晶显示 半导体材料电接触	电子工业
SiO ₂ ,Ti ₂ 玻璃 DLC	玻璃 塑料 硅,锗,玻璃	光 学	镜片(耐磨保护层) 眼镜片 红外光学窗口(保护膜)
Al Mo,Nb Au	铀 ZrAl合金 铜壳体	核防护	核反应堆 核聚变实验装置 加速器
MCrAlY	Ni/Co基高温合金	抗氧化	航空航天 高温部件
Pb,Au,Mg,MoS ₂ Al,MoS ₂ PbSn,石墨	金 属 塑 料	润 滑	机械零部件

当射频等离子体用于上述工艺时称为射频 PAPVD。这允许绝缘材料获得负偏压，因此可以受到高动能离子和非带电粒子的轰击，该工艺的优点是可以为绝缘基材镀上膜层，在绝缘材料表面上进行沉积。

当一种离子源(而不是辉光放电或等离子)用于提供高动能离子以轰击被沉积物件时，这种工艺被称为离子束辅助涂层或沉积工艺；当一种工艺复合离子束溅射 PVD 和离子束辅助涂层 PVD 时，称为双束溅射工艺。

也有一种蒸发 PAPVD 工艺是蒸发源容纳在一个容器内，蒸气流通过小口成多束，在沉积于被沉积的物件前是多簇束离子流，此工艺称为离子簇束 PVD。脉冲等离子 PVD 可用于几种工艺，多数用于溅射 PAPVD，此时靶子是一根位于同心圆柱体中心轴上的棒材，对棒材施加脉冲偏压(典型的为 0.1Hz)，同时向脉冲等离子体附近引入一合适的气体，该脉冲等离子体能引导到基材上沉积膜层。

由离子辅助 PVD 工艺形成的膜层具有下述优点：

1. 具有良好的结合力。由于膜层材料具有高的到达能量，而且沉积前氩离子轰击形成“溅射清洁”表面，所以膜层与基体的结合力好。
2. 通常无需光饰加工，因为它只是重复原始表面的光洁度。
3. 沉积膜层温度低，例如沉积陶瓷小于 500℃，而 CVD 沉积陶瓷则大于 900℃。
4. 膜层厚度很均匀。由于气体分散作用好，而且被沉积物件对于发射源旋转和往复运动。
5. 膜层结构可以控制。
6. 可沉积的膜层和基材很广泛。
7. 通常不产生污染。
8. 沉积膜层纯度很高。
9. 不存在像某些电镀层工艺可能遇到氢脆问题。
10. 膜层系统易于自动化批量生产。

PVD 的又一个新发展是分子束外延(MBE)，它是 1969 年贝尔(Bell)实验室 J.R.Arthur 命名的，主要用于开发 III - V 族半导体单晶薄膜。这种方法是真空蒸镀的进一步发展，它是在超高真空条件下精确控制原材料的中性分子细流，即分子束强度，把分子束射入被加热的基片上面进行外延生长的；是一种全新的晶体生长法，因其蒸发源、监控系统和分析系统的高性能和超高真空，因而分子束外延优于液相外延生长。气相外延生产法，不仅可制备现有的大部分器件，而且还可制备许多新型器件，往往用其他方法无法实现。如制备原子级膜厚的 GaAs - AlGaAs 超晶格结构、高电子迁移晶体管(HEMT)

多量子阱(MaW)型激光二极管等。制备的材料涉及Ⅲ - Ⅵ族以外的许多材料,诸如包括ZnSe、ZnTe等Ⅱ - Ⅵ族材料,PbTe等Ⅳ - Ⅴ族材料,Si、Ge等Ⅳ族材料,硅化物和绝缘物也可用分子束外延制备。所以,它是一种外延生长半导体单晶薄膜的新方法,这里有引入气态的分子束,构成化学束外延(CBE)和将金属有机化合物引入分子束源的金属有机分子束外延(MOMBE),以及把分子束外延与脉冲激光相结合发展形成的所谓激光分子束外延(L-MBE)技术。分子束外延以每秒生长一个单原子层的低速生长,有利于精确控制膜厚、结构和成分,可以得到所期望的薄膜成分和掺杂浓度。但是,这种工艺所要求的超高真空度及所用的设备复杂。

第四节 离子注入和离子辅助沉积工艺

离子注入最早应用于半导体掺杂,因该方法的可靠性、可控性、重复性而成为半导体工业中的支撑技术。20世纪70年代中期发现,某些金属注入离子后,金属的摩擦性能得到改进。这种技术作为改进工具寿命的一种手段而拥有一定的市场(例如塑料模具、拔丝模)。典型的氮离子注入的最大能量是50~150keV,剂量是离子 $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{17}$ 个/ cm^2 。目前,非质量分解注氮机可满足这方面的市场需求,但是市场对于复合质量和能量的更高更尖端的注入机的需求在增长,以便注入更大范围的材料,例如钪和钛阳离子(正离子)等。此外,其他方面的应用还在不断探索之中,例如,冲头、模具、轴承、油缸喷嘴、曲轴、剃刀、面包刀、陶瓷和稳定化的导电聚合物的耐磨损表面等。

最近发展起来的是陶瓷的注入,最有趣和有益的结果是离子注入之后进行退火处理所达到的可显著改善材料的性能。当铝离子注入随后进行可控热处理时,便产生出富 Al_2O_3 晶核,可控制 ZrO_2 的显微结构,使陶瓷的断裂韧性增加了70%。

离子束涂层工艺结合的最基本形式是离子束混合工艺,这个方法涉及涂层材料的薄膜沉积(高至50nm)和离子束(例如 Ar^+)撞击表面。需要高离子束剂量(例如离子 2×10^7 个/ cm^2)才能获得足够的界面混合。

并不是都需要离子束混合界面原子以改善膜层/基材界面的结合力,尤其像陶瓷和聚合物表面,薄膜通过界面的离子注入便能与基材结合,这个工艺有时称为离子束缝合(Ion Beam Stitching),界面保留尖锐特性尽管不混合,但结合力还是获得了巨大改善。低剂量对这个技术是合适的(例如离子 $10^{15} \sim 10^{16}$ 个/ cm^2 或每界面原子1~10个离子)。

离子束辅助沉积(IBAD)工艺中,沉积和离子扩散同时兼存。这对形成化合物膜是有用的,可使其结构和化学性能改善,如果轰击离子是活性元素,那么称这个工艺为反应离子束辅助沉积(RIBAD)。有时,使用一种联合工艺,首先沉积很薄的一层薄膜(例如采用溅射或电子束蒸发),然后,使用一种离子束与基体混合,再用离子注入进一步沉积(尽可能连续进行)以使在高度混合界面上产生一最终膜层,这类离子辅助膜层通常随反应离子束(例如氮、碳或氧)进行,已经被称为反应离子辅助涂层(RIAC)。

使用离子束的传统离子注入的一个问题是该工艺的直视性,即只有面对离子束的物体表面,才能被注入,没有环绕性。这可以采用一种叫做等离子注入的新工艺(Plasma Ion Implantation, PII)加以克服,它是采用环绕被处理物件的一种辉光放电等离子作为离子源,与等离子体热化学工艺方法有些类似,例如等离子体氮化,除了电压很高之外,还有脉冲以便防止电弧中断。膜层的性质也更接近离子注入所期望的那样。

第五节 电火花沉积和摩擦表面沉积工艺

电火花沉积(ESD)是利用高电流脉冲在金属基材表面沉积电极材料的工艺,又称为脉冲电弧显微堆焊工艺。它是通过电极材料与金属零件表面的火花放电作用,把作为火花放电电极的导电材料(如 WC、TiC 等)熔渗进金属工件的表层,从而形成含电极材料的合金化的表面涂覆层,使工件表面的物理性能、化学性能和力学性能得到改善,而其心部的组织和力学性能不发生变化。除被处理零件表面因电极材料的熔渗有规律胀大外,不存在变形问题。经电火花涂敷后,在零件表面上形成 $5 \sim 50\mu\text{m}$ 的、显微硬度 HV 高达 $1200 \sim 1800$ 的白亮层,并存在过渡层,表面沉积层与基体的结合强度高。

最早的电火花沉积(ESD)工艺实例是用电火花在钛表面沉积碳化钛层,该工艺是在油中进行的。而今天,电火花沉积可以在空气、氩气、氢气、二氧化碳中和在别的电弧焊工艺中通常使用的气体的混合物中进行。对于高反应材料要求有一个控制高反应材料的环境,控制氩气流为这类材料的表面提供良好的屏蔽,阳极材料的传输则取决于所用的电流、电压和气体而定。

实际上,阳极材料可以是任何可导电的、在电弧下可能熔化的金属或金属陶瓷。最普通的沉积材料是难熔金属碳化物、钴基、镍基硬质表面合金,其次是改进表面腐蚀和抗氧化的材料,例如铬合金、铝合金、贵金属(如铱、铂、金),然而在大气压力下碳并没有熔

化相,并不是ESD的合适材料,不过石墨曾用于碳化某些强碳化物形成物(例如钨)。

电火花沉积可有效提高零件表面耐磨性、耐蚀性、热硬性和高温抗氧化性等。电火花沉积会增大表面粗糙度和影响材料的疲劳性能。

电火花表面沉积特别适合于模具和大型机械零件的局部处理,是一种简单经济又有前途的表面涂覆手段。电火花沉积工艺已经在机械制造、电机、电器、轻工、化工、纺织、农业机械、交通和钢铁工业等许多部门得到应用。应用对象有车刀、刨刀、铣刀、钻头、绞刀、拉刀、丝锥和某些齿轮刀具等,冲裁、压弯、压延、挤压、压铸和某些热锻模具,拨叉、凸轮、导向块和机床导轨等零件,并用于修复模具、量具、电动机主轴、曲轴等工件,收到了良好的效果。

电火花沉积方法还在进一步发展,将由单电极、多电极和粉末涂敷等多种方法形成一个大的领域。激光—电火花涂覆、超声—电火花涂覆以及与其他机械加工方法的复合,将使电火花沉积工艺获得更大的生命力。

摩擦表面沉积工艺是棒材涂层材料以高速进行旋转,并压住基体,在交界面上的摩擦热产生热塑性区,旋转棒靠在基材表面的运动给基材表面形成一层涂层,厚度约为0.2~2.5mm。涂层对基材的固相连接避免了熔焊和热喷涂工艺有关的许多问题,结果是形成了具有精细结构的结合良好的致密涂层,这种工艺能够沉积从低合金钢、工具钢到钴基合金的许许多多耐磨损合金,而且许多传统用于耐腐蚀的合金(如不锈钢、镍基合金和铝青铜)都可以通过该工艺沉积涂层。

第六节 化学镀和脉冲电镀工艺

电化学沉积(或叫电镀)和化学镀,无论用于防腐蚀,还是用于耐磨或装饰,大多数工艺都是成熟的,市场是稳定的。但是在20世纪80~90年代,化学镀和脉冲电镀却呈现上升的趋势,市场在增长。

化学镀(也称自动催化镀)是指溶液中的金属离子被化学试剂还原成金属,沉积于基材表面上,而基材表面在反应过程中起着催化作用。其突出优点是(1)能在非常复杂的表面沉积几乎是均匀厚度的镀层;(2)没有电源或电接触的要求,在采取适当预处理之后可以在非导体基材上沉积镀层;(3)多为沉积非晶态金属镀层(如Ni-P合金)。由表1-4-6可以看出化学镀Ni-P比电镀Ni层具有好得多的性能。非晶态化学镀技术可制造

微粒弥散、纤维增强或层状金属基复合材料膜,它具有优异的承载温度和性能价格比,而且为设计者提供了按照技术目标(用户要求)进行表面改性设计的可能性。它广泛用于表面保护、表面强化和表面功能化加工。

表 1-4-6 化学镀镍与电镀镍层性能比较

镀层性能	电镀镍	化学镀镍
组成	含镍 99% 以上	平均 92% Ni + 8% P
结构	晶态	非晶态
密度	8.9	平均 7.9
镀层均匀性	变化	± 10%
熔点/°C	1455	~ 890
镀后硬度(VHN)	150 ~ 400	500 ~ 600
热处理后硬度(VHN)	不变	900 ~ 1000
耐磨性	良好	优良
耐腐蚀性	良好(镀层有孔隙)	优良(镀层几乎无孔隙)
相对磁化率	36	4
电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	7	60 ~ 100
热导率/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 10^4$	0.67	0.04 ~ 0.08
线膨胀系数/ K^{-1}	13.5	14.0
弹性模量/MPa	207	69
延伸率	6.3%	2%
内应力/MPa	± 69	± 69
摩擦系数(相对于钢)		
无润滑条件	磨损	0.38
有润滑条件	0.2	0.2

过去的 20 年,化学镀在工业应用中迅速发展,20 世纪 80 年代,化学镀镍平均年净增速率高达 10% ~ 15%,这是罕见的。1987 年西方世界的化学镀镍市场每年已达 1250t,美国市场占其中的 45%。21 世纪初,年净增速率仍可望在 6% 左右,该技术在各行业中应用比例大致为:航空航天工业 9%,汽车工业 5%,电子信息产业 25%,石油、化工工业 49%,阀门制造业 17%,轻工业 13%,高科技企业为其主要用户。表 1-4-7 和表 1-4-8 列出了工业部门化学镀镍合金的用途。航空工业大量使用的铝合金、钛合金、镁合金经化学镀 Ni-P 合金后明显提高耐磨耐蚀和可钎焊性能,镍-铬-硼三元合金化学镀已

被普·惠公司指定用于 160 多种零件的表面强化。

表 1-4-7 化学镀镍的应用

产业类别	化学镀镍产品名称	目的
原子能工业	生产核燃料容器及设备零件	提高硬度、耐磨耐蚀性、精度
航空航天工业	压缩机的叶片、主轴、叶轮、钻头和丝锥、伺服阀门、 喷油嘴、活塞头、螺旋桨、发动机阀导管	提高硬度、耐磨耐蚀性和尺寸精度等
汽车工业	控制盘、压缩机、活塞、轴承精密齿轮、旋转轴及各种 阀的衬垫等	提高硬度、耐磨耐蚀性、尺寸精度,防止退火 等
电子信息工业	离合器、传动机械、旋转导轨、轴套、插销和插座连接 装置、活塞、塑料机壳、存储磁盘、高能微波装置 等计算机产品和电子产品	提高硬度、耐磨耐蚀性、尺寸精度、可蚀性、尺 寸精度及可焊性、钎焊性等
精密机械	物质分析结构仪器、光学仪器、复印机、高真空仪器、 钟表等	提高硬度、耐磨耐蚀性、尺寸精度和可焊性等
化学工业	各种阀、泵、输送管、热交换器、防爆器等产品	提高耐磨耐蚀性、尺寸精度,防止氧化和污染
石油工业	地层测试器、泥浆泵、抽油泵等、石油矿场机械	提高硬度、耐磨耐蚀性、尺寸精度
其他工业	纺织供料机构 机床刀具、各种模具、人造膝关节等	提高硬度、耐磨性、脱模性等

表 1-4-8 化学镀镍与电镀镍层性能比较

零件	基底金属	镀镍层中磷含量	镀层厚度/ μm	性能
轴承轴颈	铝	低磷、中磷	25 ~ 50	耐磨、均匀
伺服阀	钢	中磷、高磷	25	耐蚀、润滑、均匀
压缩机叶轮	合金钢	中磷、高磷	25	耐蚀、耐磨
热区零件	合金钢	中磷、高磷	25	耐磨
活塞头	铝	中磷、高磷	25	耐磨
发动机轴	钢	低磷、中磷	25	耐磨、镀层修复
液压传动装置	钢	低磷、中磷	25	耐磨
密封垫圈和垫片	钢	中磷、高磷	12.5 ~ 25.0	耐磨、耐蚀
起落架零件	铝	中磷、高磷	25 ~ 50	耐磨、镀层修复
支柱	不锈钢	中磷、高磷	25 ~ 50	耐磨、镀层修复
皮托管	黄铜/不锈钢	中磷、高磷	12.5	耐磨、耐蚀
陀螺零件	钢	低磷、高磷	12.5	耐蚀、耐磨
发动机座架	合金钢	中磷、高磷	25	耐磨、耐蚀

零件	基底金属	镀镍层中磷含量	镀层厚度/ μm	性能
燃油喷嘴	钢	中磷、高磷	25	耐蚀、均匀
光学镜片	铝	高磷	75 ~ 125	高抛光性

注 磷含量中高磷为 9% ~ 12% ,中磷为 5% ~ 8% ,低磷为 1% ~ 2%。

但是,由于成本高、效率较低及溶液的损失,化学镀成本比电镀贵。

另一个具有良好前景的电化学沉积是脉冲电镀,它能有效地排除传统电镀工艺中的许多不足,也就是电镀层性能对电镀工艺条件的高度敏感性,例如电子工业中用的金镀层和复杂耐蚀合金镀层就从脉冲电镀中得到了好处。

第七节 激光电镀工艺

激光电镀是新兴的高能束流电镀技术,它对微电子器件和大规模集成电路的生产和修补具有重大意义。目前,虽然激光电镀原理、激光消融、等离子激光沉积和激光喷射等方面还在研究之中,但其技术已在实用。当一种连续激光或脉冲激光照射在电镀池中的阴极表面时,不仅能大大提高金属的沉积速度,而且可用计算机控制激光束的运动轨迹而得到预期的复杂几何图形的无屏蔽镀层。20世纪80年代又研究出一种激光喷射强化电镀的新技术,将激光强化电镀技术与电镀液喷射结合起来,使激光与镀液同步射向阴极表面,其传质速度大大超过激光照射所引起的微观搅拌的传质速度,从而达到很高沉积速度。与普通电镀相比,其优点是(1)沉积速度快,如激光镀金可达 $1\mu\text{m}/\text{s}$,激光镀铜可达 $10/\mu\text{m}/\text{s}$,激光喷射镀金可达 $12\mu\text{m}/\text{s}$,激光喷射镀铜可达 $50\mu\text{m}/\text{s}$ (2)金属沉积仅发生在激光照射区域,无需采用屏蔽措施便可得到局部沉积镀层,从而简化了生产工艺;(3)镀层结合力大大提高(4)容易实现自动控制(5)节约贵金属(6)节省设备投资和加工时间。

第八节 表面工程工艺技术的发展

图 1-4-3 列出了表面工程技术的发展,它包括如下几个方面:

表面工程
技术的发展

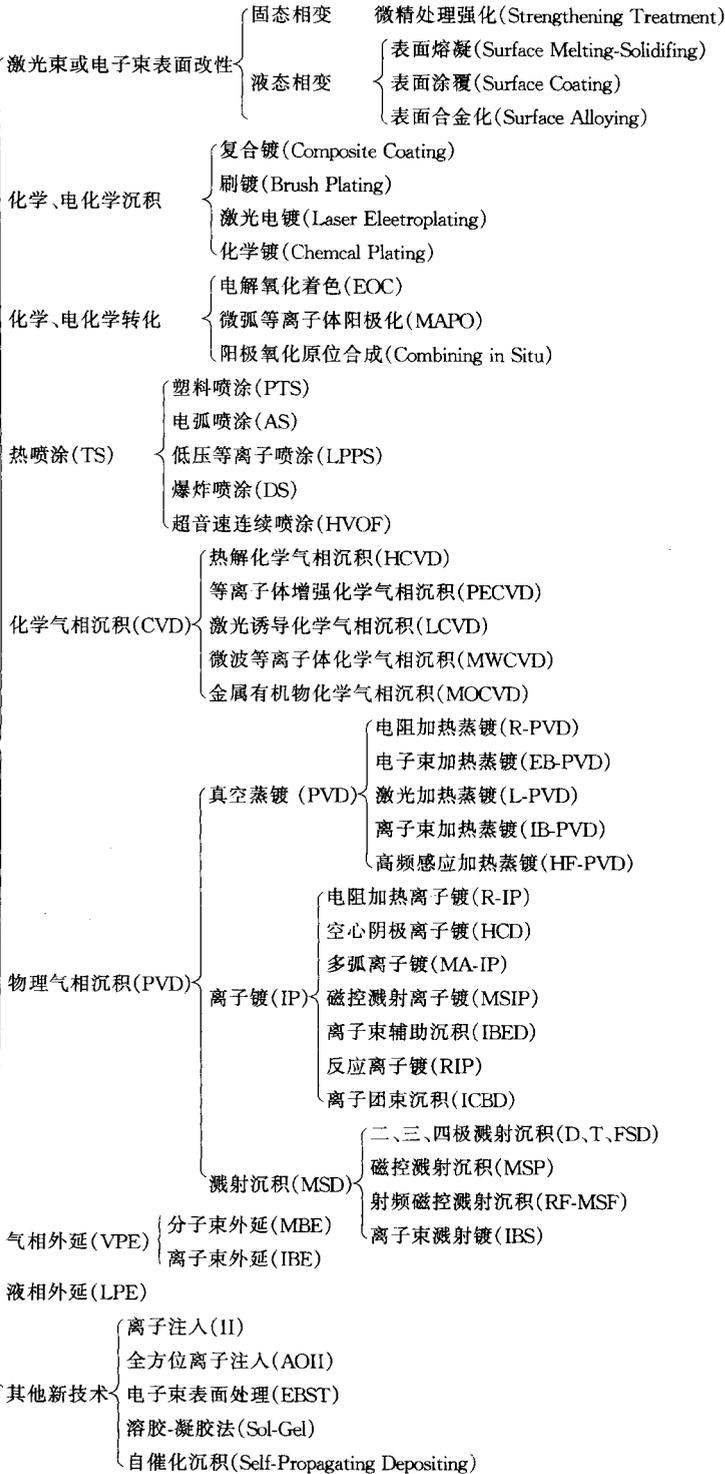


图 1-4-3 表面工程技术的发展

1. 激光束或电子束表面改性 ,包括表面涂覆、表面熔凝、表面非晶化和表面合金化等 ;
2. 化学、电化学沉积 ,主要有化学镀、刷镀、激光电镀与复合镀 ;
3. 化学、电化学转化 ,有电解氧化着色、微弧等离子体阳极化和阳极氧化原位合成 ;
4. 热喷涂、有塑料喷涂、低压等离子喷涂、爆炸喷涂、超音速连续喷涂 ;
5. 化学气相沉积 ,有等离子体、微波、激光辅助增强和金属有机物化学气相沉积 ;
6. 物理气相沉积 ,有电子束、激光束和离子束辅助真空蒸镀、离子镀和溅射沉积 ;
7. 分子束、离子束气相外延 ;
8. 液相处延 ;
9. 离子注入、全方位离子注入、催化沉积。

第五章 表面处理新工艺、新技术应用

近代表面技术沿于传统技术而又高于传统技术,二者是不可截然分开的,通过长期的科研与生产实践,人们对传统表面技术中大量用于生产的系列经典方法进行改革与创新,发展了大量的现代工艺方法,典型工艺技术进展和主要用途如表 1-5-1 所示。

表 1-5-1 表面技术典型工艺进展及主要用途

典型工艺 技术名称	传统工艺方法	工艺进展	主要用途
表面化学 预处理与精整	·溶剂清洗 ·常规化学,电化学清洗 除油 ·常规化学、电化学除锈 ·化学,电解抛光表面精 整等 (一般为浸渍处理)	·超声波强化 ·机械流水作业(机械喷 射、滚光或浸、喷结合) ·表面活性剂水剂清洗 (低毒、安全、节能) ·多工序合一综合处理 (除油除锈一步法等)	1. 除去表面玷污异物、获得适合于有效保护的均一、清洁表面,增加防护层的附着力与防护性能 2. 调整表面亮度、粗糙度或满足产品外观设计其他要求
表面机械 预处理与精整	·手工、机械打磨及普通 喷射式机械清理、滚光等	·湿喷砂、真空喷射、离心 喷射、高压水喷射等环保 型除锈工艺 ·振动光饰、旋转光饰等 新型光饰工艺 ·喷丸辊压	1. 除去表面异物,获得适合于有效保护的均一、清洁表面、增加防护层的附着力与防护性能 2. 铸件表面清理(不宜采用化学法) 3. 光饰与粗糙化 4. 形成表面压应力区,提高疲劳强度与应力腐蚀断裂抗力(喷丸、辊压)
硬化(表面 淬火) 热加工相变	·常规火焰、电阻、感应加 热表面淬火	·高能束表面淬火(激光、 电子束等) ·脉冲表面淬火(超高频 脉冲感应淬火,大功率脉 冲感应淬火等) ·复合工艺(高频感应 ——电阻加热组合等)	通过表面快速加热、冷却,改变其金相组织,获得表面硬化层,提高钢制件表面硬度、耐磨性与疲劳强度。

典型工艺技术名称	传统工艺方法	工艺进展	主要用途
热化学(扩散)表面改性 (表面合金化)	·常规渗碳、碳氮共渗、渗氮、渗硫、渗硼、渗金属、热浸锌、铝等	·真空渗 ·离子渗 ·多元共渗 ·稀土催渗 ·低温低毒工艺 ·复合工艺(镀—渗、喷—渗等) ·激光表面合金化	通过在活性介质中加热—冷却,改变其金相组织,获得表面硬化层,提高钢制件表面硬度、耐磨性与疲劳强度
化学法镀覆	·化学转化浸渍处理(化学氧化、磷化、钝化、着色等) ·化学常规浸镀工艺	·常温、低毒工艺 ·复合自催化沉积 ·激光增强自催化沉积 ·溶胶—凝胶工艺 ·工艺组合(磷化—钝化、氧化—钝化等)	1. 金属表面通过化学转化生成氧化物、铬酸盐、磷酸盐、草酸盐膜,主要用于防锈、装饰着色,冷压力加工成型润滑和用作其他表面处理底层 2. 自催化沉积可在金属、半导体及非金属材料各类基材制备各种金属、合金及复合材料表面涂层,主要用于: ·耐腐蚀(Ni-P等合金) ·耐磨、减摩(Ni-P、Ni-B、多元合金、复合镀层等) ·改善钎焊性能(Sn或Sn合金) ·特殊功能膜(磁、光、电薄膜) ·非金属材料金属化与材料代用(节约贵重金属) 3. 溶胶—凝胶涂覆工艺主要用于粉末、纤维包覆制备增强纤维与功能薄膜(保护、导电、介电、光学膜等)
电沉积	·单金属及合金电镀常规工艺 ·电铸铜、镍 ·刷镀	·复合电镀(弥散电镀,即固体微粒与金属共沉积) ·组合工艺(电镀—热扩散电镀—有机涂层化学镀—电镀等) ·脉冲电镀(主要用于镀贵金属) ·高速电镀 ·特殊基材电镀 (锌合金压铸件、铝件、铁基粉末冶金件及稀土永磁钕—铁—硼合金粉末等)	1. 在金属或塑料等基体上镀各种单金属、合金或复合材料表面层,主要用于: ·获得特定外观(图案、色调、光泽、质感等)提高产品附加值 ·获得特种表面功能(耐蚀、耐高温、耐磨、减摩、导电、导磁、可焊、吸热、反光等) ·制备复合材料:电镀钢材,电镀层状复合材料,电成型纤维增强复合材料等 2. 电铸能将金属沉积在芯模上,脱模后能制造出机械加工方法无法制造出来的形状复杂的金属制品,主要用于工艺品复制、模具和导航 ·原子能某些特殊器件的制造,电铸还用于金属与非金属件连接 3. 刷镀主要用于局部强化与产品修复是重要节材工艺之一

第一篇 表面处理新工艺、新技术综述

典型工艺技术名称	传统工艺方法	工艺进展	主要用途
阳极氧化及着色	<ul style="list-style-type: none"> ·铝及铝合金常规阳极化及着色工艺(硫酸法、铬酸法、草酸法等) ·镁、钛及其他有色金属常规阳极化工艺(酸性法、碱性法) ·钢铁阳极化 	<ul style="list-style-type: none"> ·铝及铝合金瓷质阳极化 ·铜与黄铜着色 ·铝及铝合金复合处理(氧化铝膜中弥散异质粒子) ·微弧氧化(阳极火花放电沉积) 	<p>金属基体通过电化学转化表面生成人工氧化膜,主要用于:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 铝及铝合金阳极化,用于保护及装饰铝制品或使其表面具有高硬度、耐磨、减摩润滑等性能以及提高涂料、色料的吸附能力,也用于制备功能膜(导电、耐热、绝缘等) 2. 镁、钛及其他有色金属合金阳极化用于提高表面耐蚀、耐磨及与涂料粘附力 3. 铜与铜合金阳极化主要用于表面装饰
高分子涂层技术	传统油漆及常规高分子涂料手工刷涂,喷涂或浸涂	<ul style="list-style-type: none"> ·静电喷涂(使用先进的喷涂设备) ·电泳涂装(实现连续化与自动化,使用水性涂料) ·自泳涂装(无电涂装) ·粉末涂装(粉末形态涂料熔融或交联固化形成涂膜) ·涂装机械手及机器人 ·与其他工艺复合 	<p>利用高分子涂料的特有性能,将其施涂于基体表面,通过物理或化学变化,形成一层坚韧涂膜,主要用于:</p> <ul style="list-style-type: none"> ·装饰产品并提高其抗外界侵蚀能力如大气、盐雾,或化学品的侵蚀 ·钢铁金属构件或产品长效防护(20年以上) ·制备特种功能高分子涂层(隔热、绝缘、抗振、导电、红外吸收及辐射、吸音降噪、示温、阻燃、防生物附着等)
缓蚀材料防锈	普通油料及气相缓蚀材料(油脂、纸、塑料薄膜、压敏胶带)防锈	<ul style="list-style-type: none"> ·水剂清洗及水剂防锈(使用水溶性防锈添加剂、低公害、节能、安全) ·多功能防锈材料(防锈,润滑或防锈、润滑、冷却) 	金属制品裸露表面涂覆或包覆防锈材料,用于防止其在加工、储存、运输过程中的锈蚀(又称临时性防锈),保证制品精度及使用性能
热喷涂	<ul style="list-style-type: none"> ·熔体注入喷涂(喷涂低熔点金属) ·普通火焰喷涂 	<ul style="list-style-type: none"> ·高速火焰喷涂(可高速、高温喷涂难熔材料) ·电弧喷涂(高效制备合金涂层) ·爆炸喷涂(可喷涂陶瓷材料) ·线爆喷涂(可喷涂W、Mo、Ta等难熔材料) ·等离子喷涂(气稳、液稳、脉冲射频感应耦合等方法) ·反应等离子喷涂(利用等离子体化学过程制造复合材料、陶瓷、金属间化合物等涂层) ·复合工艺(与电沉积激光重熔,表面合金化,有机涂覆等工艺复合) ·喷涂机械化,智能化 	<p>利用不同的热源,将金属、合金、陶瓷、塑料及各类复合材料加热熔化(熔融)经高速气流雾化、喷射在已经预处理的物件表面,形成喷涂层或喷熔层,主要用于:</p> <ul style="list-style-type: none"> ·长效防腐 ·制备耐磨、耐蚀、隔热、抗氧化、绝缘、导电,可磨耗封严、防辐射等功能涂层 ·电弧喷涂快速制模 ·产品修复(重要节材工艺) ·制造新材料(中空球状陶瓷粉末、人体植入材料表面喷陶瓷、非晶态材料、压电陶瓷材料等)

典型工艺技术名称	传统工艺方法	工艺进展	主要用途
粉末堆焊	粉末氧—乙炔火焰堆焊	<ul style="list-style-type: none"> · 等离子粉末堆焊 · 激光粉末堆焊 	利用火焰或等离子弧作热源,使单金属、合金或复合粉末熔敷在基材表面,形成牢固冶金结合,涂层厚度可在较大范围内控制(可达10mm以上),主要用于耐磨堆焊,提供抗磨损、冲击、腐蚀、擦伤和气蚀等保护层。粉末堆焊亦可用于产品尺寸修复
化学气相沉积(CVD)	常压 CVD	<ul style="list-style-type: none"> · 低压(减压)CVD(LPCVD) · 等离子增强 CVD(PECVD) · 等离子体放电激活反应物分子,降低沉积温度) · 激光诱导 CVD(LCVD)(激光照射激活反应物分子或激活加热双重效果,降低沉积温度) · 金属有机化合物 CVD(MOCVD)以金属有机化合物为前驱反应气体,在较低温度分解、适合于沉积难熔金属) · 复合工艺(与 PVD 复合等) 	利用气态物质在固态表面上进行热分解、还原氧化、置换等反应,能在比该物质熔点低几百度的温度下沉积金属、合金与化合物(过渡族元素的 C、N、O、B、Si 化合物)金属间化合物等,考虑到固态相变、尺寸变化以及高温下,易被反应气体侵蚀,常用基体一般为难熔金属、石墨、陶瓷等(大部分钢不合适),用于制备各种涂层、粉末、纤维和成型元器件,如 <ul style="list-style-type: none"> · 大规模集成电路制作 · 半导体光电器件制作(半导体激光器、半导体发光器、光接受器件) · 制备抗磨损、抗腐蚀、抗高温氧化、热腐蚀与冲蚀防护薄膜 · 制备难熔材料的粉末与晶须
物理气相沉积(PVD)	使用常规热源的真空蒸镀(电阻、高频感应加热)	<ul style="list-style-type: none"> · 高能束真空蒸镀(电子束、激光、离子束加热) · 分子束外延(MBE)(超高真空物理沉积) · 多源反应共蒸发 · 磁控溅射镀 · 离子沉积(离子镀)(蒸发镀与溅射镀相结合) 	利用材料在真空中气化(离子化)—凝聚沉积物理过程,在金属或非金属基体表面沉积单质、合金或化合物,高速钢、模具钢与不锈钢制件 PVD 沉积后通常都无需再进行热处理。主要用于制备耐蚀、耐磨、耐热、导电、磁性、光学、装饰、润滑、压电、超导、光电转换、等功能薄膜材料(器件)如 <ul style="list-style-type: none"> · 幕墙玻璃(热反射玻璃) · IC 芯片制作 · 切削工具沉积 TiN, TiC 等超硬耐磨层 · 外延生长半导体单晶薄膜 · 人工合成具有特殊层状晶体结构新型材料

第一篇 表面处理新工艺、新技术综述

典型工艺技术名称	传统工艺方法	工艺进展	主要用途
离子注入 (IC)	半导体硅芯片离子注入元素掺杂(赋予硅特殊电特性而成为半导体)	<ul style="list-style-type: none"> ·强束流与多种离子注入 (可用于非电子材料离子注入表面改性) ·离子辅助沉积(IAC)与其他薄膜技术相结合) ·新型等离子源(PSII) 	利用离子注入机高能粒子束流可将任何元素注入到材料基体中,实现原子的直接混合,能够使不互熔的元素形成表面合金,主要用于提高材料硬度、耐磨、耐蚀、抗疲劳及抗高温氧化性能,同时降低摩擦系数,改善摩擦性能,用于: <ul style="list-style-type: none"> ·半导体器件和大规模集成电路制作 ·机械零件、工、模具离子注入 ·医用(人体植入)材料离子注入 ·陶瓷离子注入表面改性(改善精细陶瓷表面韧性) ·高分子聚合物材料离子注入表面改性(提高表面硬度、导电率和光学特性)
其他	传统搪瓷、上釉、衬覆等工艺	<ul style="list-style-type: none"> ·料浆喷涂 ·离心浇注 ·粘贴 ·电火花强化 ·焊接包覆 ·挤压包覆 ·真空熔结 ·表面粉末冶金强化 	主要用于苛刻腐蚀、磨损、高温环境服役产品的表面防护(厚覆层),合理使用材料

第六章 表面处理新工艺、新技术的发展趋势

第一节 研究复合表面技术

在单一表面技术发展的同时,综合运用两种或多种表面技术的复合表面技术(也称第二代表面技术)有了迅速的发展。复合表面技术通过最佳协同效益使工件材料表面体系在技术指标、可靠性、寿命、质量和经济性等方面获得最佳的效果,克服了单一表面技术存在的局限性,解决了一系列工业关键技术和高新技术发展中特殊的技术问题。强调多种表面工程技术的复合,是表面工程的重要特色之一。

目前,复合表面工程技术的研究和应用已取得了重大进展,如热喷涂和激光重熔的复合、热喷涂与刷镀的复合、化学热处理与电镀的复合、表面涂覆强化与喷丸强化的复合、表面强化与固体润滑层的复合、多层薄膜技术的复合、金属材料基体与非金属表面复合、镀锌或磷化与有机漆的复合、渗碳与钛沉积的复合、物理和化学气相沉积同时进行离子注入等等。伴随复合表面工程技术的发展,梯度涂层技术也获得较大发展,以适应不同涂覆层之间的性能过渡。复合表面工程技术将在新世纪中不断得到发展,今后将根据产品的需要进一步综合研究运用各种表面工程技术的组合,解决工程中的难题,以期达到最佳的优化效果。

第二节 完善表面工程技术设计体系

表面工程技术设计是针对工程对象的工况条件和设备中零部件等寿命的要求,综合分析可能的失效形式与表面工程的进展水平,正确选择表面技术或多种表面技术的复合,合理确定涂层材料及工艺,预测使用寿命,评估技术经济性,必要时进行模拟实验,并编写表面工程技术设计书和工艺卡片。

目前,表面工程技术设计仍基本停留在经验设计阶段。有些行业和企业针对自己的工程问题开发出了表面工程技术设计软件,但局限性很大。随着计算机技术、仿真技术和虚拟技术的发展,建立有我国特色的表面工程技术设计体系既有条件又迫在眉睫。

第三节 开发多种功能涂层

表面工程大量的任务是使零件、构件的表面延缓腐蚀、减少磨损、延长疲劳寿命。随着工业的发展,在治理这三种失效之外提出了许多特殊的表面功能要求。例如舰船上甲板需要有防滑涂层,现代装备需要有隐身涂层,军队官兵需要防激光致盲的镀膜眼镜,太阳能取暖和发电设备中需要高效的吸热涂层和光电转换涂层,录音机中需要有磁记录镀膜、不粘锅中需要有氟树脂涂层、建筑业中的玻璃幕墙需要有阳光控制膜等等。此外,隔热涂层、导电涂层、减振涂层、降噪涂层、催化涂层、金属染色技术等也有广泛的用途。在制备功能涂层方面,表面工程也可大显身手。

第四节 研究开发新型涂层材料

表面涂层材料是表面技术解决工程问题的重要物质基础。当前发展的涂层新材料,有些是单独配制或熔炼而成的,有些则是在表面技术的加工过程中形成的,后一类涂层

材料的诞生,进一步显示了表面工程的特殊功能。

轿车涂装技术中新发展的第五代阴极电泳涂料(ED5),其泳透力比前几代进一步提高,有机溶剂、颜料含量降低,且不含有害金属铅,代表了阴极电泳涂料的发展趋势。

以聚氯乙烯树脂为主要基料与增塑剂配成的无溶剂涂料,构成了现代汽车涂装中所用的抗石击涂料和焊缝密封胶,有效地防止了车身底板和焊缝出现过早腐蚀,并保证了车身的密封性。

粘结固体润滑涂层材料,在解决航空航天等军工高科技领域特殊工况条件下的机械磨损、润滑、粘着冷焊等摩擦学问题中发挥了重要作用,并在民用真空机械、低温设备上有着广阔的用途。

等离子喷涂 B4C 涂层,具有很高的硬度和优异的抗辐射性能,是理想的核反应堆壁面材料。

Fe_3Al 是一种抗高温冲蚀的好材料,而且成本较低,被誉为“穷人用的不锈钢”。但是过去只能用铸造的方法来获取。最近笔者采用高速电弧喷涂的方法制备出了 Fe_3Al 基涂层,突破了 Fe_3Al 无法应用于零件表面的难题。以 Fe_3Al 为基础再与多种硬质粉末相复合,可以制备出抗高温氧化、硫化及抗冲蚀磨损的涂层,在军用装备和电站锅炉管道上有广阔的应用前景。

第五节 深化表面工程基础理论和测试方法的研究

摩擦学是表面工程的重要基础理论之一,近 10 年来,针对具体的工程问题,摩擦学工作者作出了出色的成果,在摩擦副失效点判定、磨损失效的主要模式、磨损失效原因分析及对策等方面积累了丰富的经验,并在重大工程问题上作出了重要贡献。当前研究摩擦学问题的手段越来越齐全、先进,可以模拟各种条件进行试验研究,这些试验手段和已积累的研究方法、评估标准,有力地支持了表面工程的发展。

国外的大量实践证明,工程摩擦学问题的投入与节约的效果相比起码是 1:50 的关系,谁重视工程中摩擦学问题的投入,谁就能获得高额回报。

在腐蚀学研究方面,针对大气腐蚀、海洋环境腐蚀、化工储罐腐蚀、高温环境腐蚀、地下长输管线腐蚀、热交换设备腐蚀、建筑物中的钢筋水泥腐蚀等,应用各种现代材料进行了腐蚀机理和防护效果研究,提出了从结构到材料到维护一整套防腐治理措施。这些研

究成果,对表面工程技术设计有很大的参考价值。

无论用什么表面技术在零件表面上制备涂覆层,必须掌握涂覆层与基体的结合强度、涂覆层的内应力等力学性能。这是表面工程技术设计的核心参数之一,也是研究和改进表面技术的重要依据。

对于涂覆层厚度大于 0.15mm 的膜层(如热喷涂涂层),尚可用传统的机械方法进行测试,但是对于涂覆层厚度小于 0.15mm 的膜层(如气相沉积几个微米的膜层)传统的机械方法已无能为力。而气相沉积技术又发展得很快,应用面越来越广,这就使研究新的测试方法更加紧迫。

近 10 年,一些学者用划痕法、X 射线衍射法、纳米压入法、基片弯曲法等思路和手段对薄膜的力学行为进行了深入研究,取得了长足的进步,但要达到形成相对严密自成体系的评价方法和技术指标尚有较大差距。

第六节 扩展表面工程的应用领域

表面工程已经在机械产品、信息产品、家电产品和建筑装饰中获得富有成效的应用。但是其深度广度仍很不够,不了解和不应用表面工程的单位和产品仍很普遍。表面工程的优越性和潜在效益仍未很好发挥,需要作大量的宣传推广工作。面对中国加入世贸组织,通过推广应用表面工程提高产品的质量和竞争力,也应是主要的举措之一。

表面工程在生物工程中的延伸已引起了人们的注意,前景亦十分广阔。例如髌关节的表面修补,最常用的复合材料是在超高密度高分子聚乙烯上再镀钴铬合金,使用寿命可达 15~25 年,近些年又发展了羟基磷灰石(简称 HAP)材料,它是一种重要的生物活性材料,与骨骼、牙齿的无机成分极为相似,具有良好的生物相容性,埋入人体后易与新生骨结合。但是 HAP 材料脆性大,有的学者就用表面工程技术使 HAP 粒子与金属 Ni 共沉积在不锈钢基体上,实现了牢固结合。

随着专业化生产方式的变革和人们环保意识的增强,现在呼唤表面处理向原材料制造业转移,这也是一个重要动向。

倍受家用电器厂家欢迎的是预涂型彩色钢板,它是在金属材料表面涂上一层有机材料的新品种,具有有机材料的耐腐蚀、色彩鲜艳等特点,同时又具有金属材料的强度高、可成型等特点,只须对其作适当的剪切、弯曲、冲压和连接即可制成多种产品外壳,不仅

简化了加工工序,也减少了家用电器厂家加工设备的投资,成为制作家用电器外壳的极佳材料。

汽车制造业的表面加工任务很重,呼唤表面工程由成品厂家处理,变为在原材料制造时就同时进行的出厂前主动处理。这种变革不是表面处理任务的简单转移,更重要的是一种节能、节材、有利环保的举措。它可以简化除油、除锈工序,还可以利用轧钢后的余热,降低能耗。在西欧一些国家的钢厂中,就对半成品进行表面处理,如热处理、热浸镀、磷化、钝化等。

第七节 积极为国家重大工程建设服务

在新型军用飞机的研制过程中,先进的胶粘技术、特种热处理技术、表面改性技术、薄膜技术以及涂层技术都发挥了重要作用。吸波材料的研制成功为装备隐形提供了重要的物质基础。离子注入、离子刻蚀和电子曝光技术的结合,形成了集成电路微细加工技术,成为制作超大规模集成电路的重要技术基础。

长江三峡工程,与其说是土木工程,不如说是钢铁工程,在大坝全长 2309.47m 中钢铁结构闸门就占全长的 72%。在三峡工程中,所有机械设备、金属结构、水工闸门以及隧洞、桥梁、公路、码头、储运设备都离不开表面工程。在国家科技攻关项目,如“六五”、“七五”、“八五”和“九五”攻关项目的安排上以及三峡工程重新论证和设计审查中,表面工程的应用始终是一项研究和讨论的重要课题之一。从表面技术和涂覆材料的选择、喷涂工艺的制定到表面电化学保护等,都在三峡重大装备研制项目中占有重要地位。笔者曾于 1999 年 8 月到三峡工地进行了调研,向三峡施工指挥部和中国工程院提出了推广高速电弧喷涂技术并将有污染的喷锌技术换为既无污染又能降低成本的喷铝及铝稀土合金技术的建议,受到了有关方面的重视。

西陵长江大桥和汕头海湾大桥都是悬索式结构,这种悬索桥的特点是在桥的两端分别建起两个约 100m 高的桥墩,在桥墩上放置两块平面钢板称为鞍座底板,鞍座底板上放置两排悬索鞍座,再把两条主缆分别架在两排悬索鞍座上,然后在两条主缆上吊挂桥梁板。在建桥的过程中,为了力的平衡,需要多次在纵向推移悬索鞍座,由于整桥上万吨重量全部加在悬索鞍座上,使悬索鞍座对底座形成了很大的正压力,这就给纵向推移带来了很大的困难,为了减少纵向推移力,唯一的办法就是降低悬索鞍座与鞍座底板摩擦副

的摩擦因数。国外的办法是在摩擦副间加上几千枚滚针,把滑动摩擦改为滚动摩擦,这样可以有效减少摩擦因数,从而减少纵向推移力。但是,这种办法给制造工艺增加了难度,首先要对每件几十吨重的悬索鞍座和鞍座底板进行热处理,保证摩擦副表面的机械性能。其次,要对摩擦副表面和滚针进行精加工。我国目前的加工能力和水平很难保证摩擦副表面及数千枚滚针的尺寸精度和几何形状精度。向国外订购整件或委托加工,价格都十分昂贵。在这种情况下,全军装备维修表面工程研究中心成功地采用了表面工程的方案,在悬索鞍座和鞍座底板上制备出复合减摩表面涂层,以减少摩擦副的摩擦因数,从而显著减少纵向推力。这种方案是表面工程在桥梁建设上的一次创新应用,在国内外建桥史上均为首次。它不仅有效减少了摩擦副的摩擦因数,而且降低了对大型悬索鞍座及鞍座底板的制造工艺技术要求,还节约了大批经费,保证了大桥顺利建成通车。

第八节 促进再制造工程的发展

本节着重介绍表面工程在一个新的领域——再制造工程中的地位、作用。

随着 21 世纪的到来,以优质、高效、安全、可靠、节能、节材为目标的先进制造技术得到了飞速发展,以绿色设计和制造为主题的研究越来越多,特别是符合可持续发展战略要求的再制造工程已经引起了广泛的关注。再制造工程具有丰富的技术内涵。发展有中国特色的再制造工程,将具有特别重要的意义。

一、再制造工程的技术内涵

产品经过长期的服役后,将会因‘到寿’而报废。判定产品是否‘到寿’有以下几个原则:①产品的性能是否因落后而丧失使用价值,即是否达到产品的技术寿命;②产品结构、零部件是否因损耗而失去工作能力,即是否达到产品的物理寿命;③产品继续使用或储存是否合算,即是否达到产品的经济寿命;④产品是否危害环境、消耗过量资源,即是否符合可持续发展。目前,对待报废产品处理的方法大多采用再循环处理,但所获得的往往是低级的原材料,同时也造成了一定的资源和能源的浪费。世界各国都在积极研究和探寻有效地利用资源、最低限度地产生废弃物的处理报废产品的合理方法。在这种形势下,产生了全新概念的再制造工程。

(一)再制造工程的概念

再制造工程是一个以产品全寿命周期设计和管理为指导,以优质、高效、节能、节材、

环保为目标,以先进技术和产业化生产为手段,来修复或改造废旧产品的一系列技术措施或工程活动的总称。其中再制造的对象——“产品”是广义的。它既可以是设备、系统、设施,也可以是其零部件,既包括硬件,也包括软件。再制造工程包括以下的内容:

再制造加工——主要指针对达到物理寿命和经济寿命而报废的产品,在失效分析和寿命评估的基础上,把有剩余寿命的失效、报废零部件作为再制造毛坯,采用先进表面技术、快速成形技术、修复热处理等加工技术,使其迅速恢复或超过原技术性能和应用价值,形成再制造新产品的工艺过程。

过时产品的性能升级——主要指针对已达到技术寿命的产品,或是不符合可持续发展要求的产品,通过技术改造、更新,特别是通过使用新材料、新技术、新工艺等,改善产品的技术性能、延长产品的使用寿命、减少环境污染、节约能源和资源的技术提升。

图 1-6-1 为再制造工程在产品全寿命周期中的位置示意图。可以看出产品的全寿命周期包括论证设计、制造、使用、维修、报废五个环节。再制造是产品维修、报废阶段的一种再生处理。对于报废的产品,经过分解、检测之后,其零部件可以分为四类。第一类是性能符合要求的,可继续使用;第二类是有损伤或技术落后,或经济性较差的,可通过再制造加工或改造,使性能得以恢复或升级;第三类是在目前的技术条件下无法再制造或经济上已无再制造价值的,通过再循环回收其原材料;第四类是只能作环保处理的产品。再制造的目标是改变这四部分的比例,使可再利用、可再制造的比例尽量增多,使再循环利用和环保处理的比例尽量减少,使报废产品对环境的负影响最小、资源利用率最高。

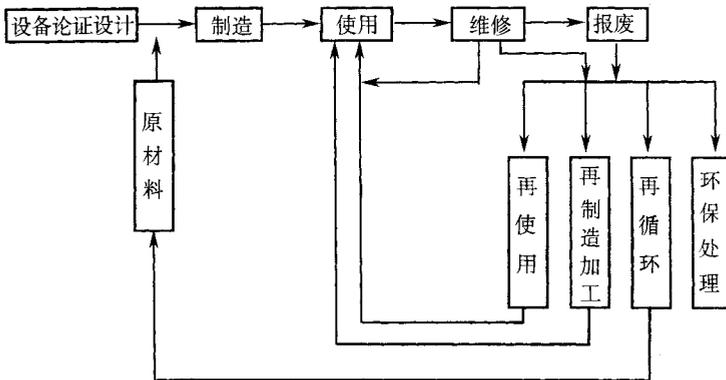


图 1-6-1 再制造工程在产品全寿命周期中的位置图

(二)再制造与维修的区别

维修是在产品的使用阶段为了保持其良好技术状况及正常的运行而采取的技术措

施,常具有随机性、原位性、应急性。维修的对象为有故障的产品,多以换件为主,辅以单个或小批量的零部件的修复。其设备和技术一般相对落后,而且形不成批量生产。维修后的产品多数在质量性能上难以达到新品水平。

而再制造是将大量相似的报废产品回收后,按零部件的类型进行收集和检测,以有剩余寿命的报废零部件(不排除修理时更替下来的失效零部件)作为再制造毛坯,利用高新技术对其进行批量化修复、性能升级,所获得的再制造新产品在技术性能上和质量上都能达到甚至超过新品的水平。此外,再制造是规模的生产模式,它有利于生产自动化和产品的在线质量监控,有利于降低成本、降低资源和能源消耗、减少环境污染,能以最小的投入获得最大经济效益。显然,是再制造使维修和报废处理得到跨越式发展。

(三)再制造与再循环的区别

再循环是狭义的“回收”,它是传统的“回收”概念。再循环一般用于可消费品(如报纸、玻璃瓶、铝制易拉罐等),也可用于耐用品(如汽车发动机、机电产品等)。一旦这些商品被废弃以后,就可以进行再循环,即把它们从废物流中移出,通过回炉冶炼等加工返回到原材料的形式。再循环减少了废弃垃圾的数量,增加了地球上的可用的原材料资源。

再制造是广义上的“回收”概念,是最大限度重新利用报废产品的“回收”方式。美国波士顿大学的 Robert T. Lund 教授在其专著《美国前沿:影响制造业的潜在财富》中写到:“再制造区别于再循环,因为再循环所回收的只是原材料本身价值,而再制造重新获得了产品的附加值。”产品附加值是指在产品的制造过程中加入到原材料成本中的劳动力、能源和加工设备损耗等成本。一般来说,产品的附加值要远远高于原材料成本。如玻璃瓶,其原材料成本不超过产品成本的 5%,另外的 95%则是产品的附加值。再循环不但不能回收产品的附加值,而且还需要增加劳动力、能源和加工成本,才能把报废产品转变成原材料。而再制造由于能回收产品的附加值,能使产品具有同于甚至高于新品的性能和质量,因而其生产成本要远远低于用再循环所得原材料制成的新品成本。这正是再制造被认为是最优的“回收”方式的原因。

目前,许多国家的政府已经开始加强立法来鼓励设计和生产环保产品,近年来,环境友好的生态产品绿色市场已经发展起来了。世界上有许多生态标志,如日本的“生态标志”(Ecomark)、美国的“绿色标签”(Green Seal)、德国的“蓝鹰标志”(Blue Angel)。由于生态产品的成本要高于普通产品,设计生态产品需要制造商大量投资,因而发展缓慢。再制造产品是生态产品,且其成本低于新品,因此有着广阔的发展前景。然而,目前许多消费者对再制造产品还存在着片面认识,认为再制造产品是“二手货”或“翻新品”,不愿

购买或使用。这对再制造产业的发展是个很大的阻碍。对此,要通过加强绿色环保宣传和提供优质优价的再制造产品来加以改变。

二、再制造工程的学科体系

再制造工程是为了适应可持续发展、节约资源、保护环境的需要而形成并正在发展中的新兴研究领域和新兴产业,在国外也仅有 10 年的历史,在我国则刚刚起步。关于再制造工程的研究体系还正在探讨之中。

再制造工程是通过多个学科综合、交叉、渗透而正在形成中的新兴学科。与它相关学科有 机械工程、力学、材料科学与工程、冶金工程、摩擦学、仪器科学与技术、信息与通信工程、控制科学与工程、计算机科学与技术、环境科学与工程、检测与自动化装置、模式识别与智能系统、军事装备学等。再制造工程的研究领域主要包括设计基础、主要技术、质量控制和技术设计等方面内容。再制造工程的学科体系可初步概括为图 1-6-2 所示。

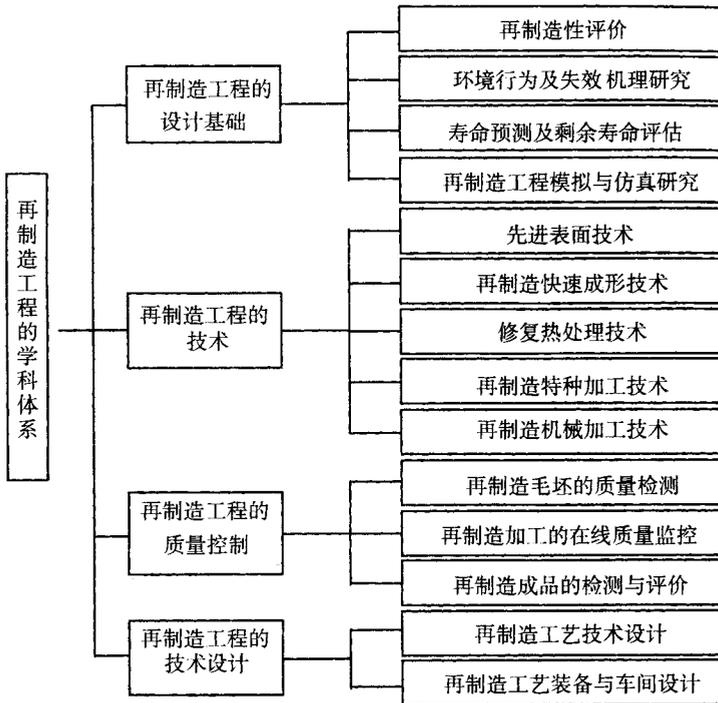


图 1-6-2 再制造工程的学科体系

三、发展再制造工程的意义

(一)再制造工程是对先进制造技术的补充和发展

先进制造技术是制造业不断吸收信息、机械、电子、材料技术及现代系统管理的新成果,并将其综合应用于产品的设计、制造、使用、维修乃至报废处理的全过程,以及组织管理、信息收集反馈处理等,以实现优质、高效、低耗、清洁、灵活生产,提高对动态多变的产品市场适应能力和竞争能力,获得最佳的技术效益和经济效益的一系列通用的制造技术。世界各国都把先进制造技术列为重点发展的科技项目。我国政府也十分重视先进制造技术的发展,已经把先进制造技术列为 21 世纪的六项关键技术之一。再制造工程与先进制造技术具有同样的目的、手段、途径及效果,它已成为先进制造技术的组成部分。

再制造工程是在报废的或过时的产品上进行的一系列修复或改造活动,要恢复、保持甚至提高产品的技术性能,有很大的技术难度和特殊的约束条件。这就要求在再制造过程中必须采用比原始产品制造更先进的高新技术。实际上,再制造工程的关键技术,如再制造毛坯快速成形技术、各种先进表面技术、纳米复合及原位自愈合生长技术、修复热处理技术、应急维修技术、过时产品的性能升级技术等,都属于高新技术范畴。再者,一些重要的产品从论证设计到制造定型,直到投入使用,其周期往往需要十几年甚至几十年的时间,在这个过程中原有技术会不断改进,新材料、新技术和新工艺会不断出现。再制造产业能够在很短的周期内将这些新成果应用到再制造产品上,从而提高再制造产品质量、降低成本和能耗、减小环境污染,同时也可将这些新技术的应用信息及时地反馈到设计和制造中,大幅度提高产品的设计和制造水平。可见,再制造工程在应用最先进的设计和制造技术对报废产品进行修复和改造的同时,又能够促进先进设计和制造技术的发展,为新产品的设计和制造提供新观念、新理论、新技术和新方法,加快新产品的研制周期。再制造工程扩大了先进制造技术的内涵,是先进制造技术的重要补充和发展。

(二)再制造工程是全寿命周期管理工作的延伸

目前,国内外越来越重视产品的全寿命周期管理。传统的产品寿命周期从设计开始到报废结束。全寿命周期管理要求不仅要考虑产品的论证、设计、制造的前期阶段,而且还要考虑产品的使用、维修直至报废处理的后期阶段。其目标是在产品的全寿命周期内,使资源的综合利用率最高,对环境的负影响最小,费用最低。再制造工程在综合考虑环境和资源效率问题的前提下,在产品报废后,能够高质量地提高产品或零部件的重新使用次数和重新使用率,从而使产品的寿命周期成倍延长,甚至形成产品的多寿命周

期。因此,再制造工程是产品全寿命周期管理的延伸。

再制造性设计是产品全寿命周期设计的重要方面。在以往的产品开发过程中,大多采用顺序工程设计和并行独立设计,对产品投入使用后的维修和报废后的处理在设计阶段考虑过少。而全寿命周期设计是一个系统集成的设计,它以并行的方式设计产品及其相关过程,要求设计人员在一开始就自觉地考虑产品整个寿命周期(从概念形成到产品完全报废处理)的所有因素。全寿命周期设计不仅包括可靠性共性设计(加工性设计、可靠性设计、维修性设计、保障性设计、安全性设计、检测性设计等),而且应该包括再制造性设计(如可拆卸可装配性设计、模块化设计、通用性设计、可再制造加工性设计、性能升级性设计、材料可重复利用性设计)以及产品的环保处理设计等。确保产品的可再制造的特性,并使其对环境负影响最小,以利于可持续发展,关键在于产品设计,在于设计所赋予的产品结构和性能特征。产品的再制造性设计,使产品在设计阶段就为后期报废处理时的再制造加工或改造升级打下基础,以实现产品全寿命周期管理的目标。

(三)再制造工程是实现机电产业可持续发展的重要技术支撑

20世纪是人类物质文明飞速发展的时期,也是地球环境和自然资源遭受最严重破坏的时期。环境污染和生态失衡在20世纪末已经成为显性危机,成为制约世界经济可持续性发展,威胁人类健康的主要因素之一。保护地球环境、实现可持续发展,已成为世界各国共同关心的问题。我国1994年公布的《中国二十一世纪议程》中对清洁生产作出了明确的规定,要求在今后的生产中做到“废物减量化、资源化和无害化,或消灭于生产过程中”。

可持续发展包括以下重要原则:①发展的持续性,即现代的发展不能影响、损坏未来的发展能力;②发展的整体性和协调性,即人的繁衍、物质的生产、自然界对于人类生活资源和生产资源的产出等几方面构成一个巨型系统,任何一方面不畅通都会危害世界的持续发展。而我国目前的工业生产模式不符合可持续发展的方针,主要表现为:①环保意识淡薄,回收、再利用意识差,大多是“先污染,后治理”;②只注重降低成本,而不重视产品的耐用性和可再利用性,浪费严重。我国面临的资源和环境问题更为突出,一是资源能源短缺,地下矿产等资源的人均拥有量只相当于世界人均水平的 $1/3 \sim 1/4$;二是环境污染严重。据世界银行专家估计,我国由于水、空气污染造成的经济损失每年为540亿元,相当于1995年国民生产总值的8%。发展生产和保护环境、节省资源已经成为日益激化的矛盾,解决这一矛盾的唯一途径就是从传统的制造模式向可持续发展的模式转变,即从高投入、高消耗、高污染的传统发展模式向提高生产效率、最高限度地利用资源和最低限度地产出废物的可持续发展模式转变。再制造工程就是实现这样的发展模式

的重要技术途径之一。

再制造工程在生态环境保护和可持续发展中的作用,主要体现在以下几个方面:

1. 通过再制造性设计,在设计阶段就赋予产品减少环境污染和利于可持续发展的结构、性能特征;
2. 再制造过程本身不产生或产生很少的环境污染;
3. 再制造产品比制造同样的新产品消耗更少的资源和能源。

(四)再制造工程将成为新的经济增长点

据发达国家统计,每年因腐蚀、磨损、疲劳等原因造成的损失约占国民经济总产值的3%~5%,我国每年因腐蚀造成的直接经济损失达200亿元。我国有几万亿元的设备资产,每年因磨损和腐蚀而使设备停产、报废所造成的损失都愈千亿元。面对如此大量设备的维修和报废后的回收,如何尽量减少材料和能源浪费、减少环境污染,最大限度地重新利用资源,已经成为亟待解决的问题。再制造工程能够充分利用已有资源(报废产品或其零部件),不仅满足可持续发展战略的要求,而且可形成一个高科技的新兴产业——再制造产业,能创造更大的经济效益。

随着人们对可持续发展战略重要性的认识,世界许多国家都在采取相应的措施,如许多国家都制定了产品的生态标志。国际标准化组织也提出了ISO14000系列标准,对未能取得ISO14000认证的企业产品禁止或限制进入市场流通,以保证产品的“环境竞争力”。在经济全球化蓬勃发展的今天,我国面临进入WTO新的经济发展的机遇和挑战。在这股全球性的“绿色浪潮”下,我国的传统制造业所面临的形势格外严峻。发展再制造产业是应付这种挑战的一种有效手段。使用再制造产品将使制造业降低成本、节约资源、减少污染,是提高产品竞争能力的重要途径。与此同时,随着产品更新换代和企业重组,我国数十年建设所积累的价值数万亿元的设备、设施,正在经历着或面临着改造更新的过程,尤其是我国20世纪70年代末以来引进的大量成套设备也面临或接近着到寿、报废的问题。再制造工程不仅能够延长现役设备的使用寿命,最大限度发挥设备的作用,也能够对报废或即将报废的设备进行高技术改造、整体翻新,赋予旧设备更多的高新技术含量,使其赶上时代前进的步伐;它是以最少的投入而获得最大的效益的回收再利用方法。同时,发展再制造产业,也能够为专业技术人员和工人创造更多的就业机会,减轻下岗人员对社会的压力。再制造工程在21世纪将为国民经济的发展带来巨大的效益,可望成为新世纪新的经济增长点。

四、再制造工程的发展现状

世界发达国家,尤其是美国、俄罗斯、德国、日本等大型机械设备拥有量较多的国家,

都对再制造工程技术高度重视。无论是在理论研究方面还是在产业化方面都做了许多工作,在各类科技期刊上每年都有许多论文发表。我国的再制造工程研究已经起步。1999年9月工程机械维修研究会召开第九次全国机械维修学术会议,会议的主题就是“21世纪的维修——再制造工程”。徐滨士等人的文章《21世纪再制造工程》被欧洲国家维修联盟国际维修学术会议入选为中国唯一会议论文,在2000年3月瑞典国际维修会议上宣读。可见,再制造工程正在受到越来越多的重视。

(一)国外研究和发展现状

早在1984年美国《技术评论》就开始提倡旧品翻新或再生,并称之为“再制造”。日本也已经提出“再生工厂技术”的概念。俄罗斯学者班内赫院士在1992年向国际热处理联合会(IFHT)提出了设立“修复热处理技术委员会”的想法。可见再制造的重要性已经引起了人们的重视。

汽车零部件的再制造是研究最早的领域,并已经形成了规模相当大的产业。美国汽车工程师协会(SAE)多次举办以“全寿命周期管理”和“再制造”为主题的学术会议,并对一些具体零部件(如启动器线圈、转子、离合器、发动机、转向器、水泵、变速箱等)的再制造制定了标准。美国汽车发动机产品再制造协会(PERA)每月都出版关于再制造产品市场、销售、生产和管理的快报,并主办《汽车再制造杂志》。其中Lucas和Jasper是专门从事再制造的最大的两家公司。

1996年在美国Argonne国家实验室的资助下,波士顿大学制造工程学教授Robert T. Lund领导下的一个研究小组,对美国的再制造业进行了深入的调查,撰写了研究报告《再制造业——潜在的巨人》。他们建立了一个有9903个再制造公司的数据库,并随机抽选调查了其中的1003个,获得了大量的有关年销售额、雇员人数、再制造产品种类等信息,其范围涉及到汽车、压缩机、电子仪器、机械制造、办公设备、轮胎、墨盒、阀门等八个工业领域,见表1-6-1。在这些数据的基础上,研究小组对整个美国再制造业的规模进行了评价,美国专业化再制造公司数量超过73000个,每年的销售额超过530亿美元,直接雇员48万人,生产46种主要再制造产品。再制造业已经成为美国经济中的支柱产业之一。

表 1-6-1 美国再制造公司调查情况

工业领域	产品种类	数据库中公司数	调查的公司数
汽 车	转向器、启动机、水泵、离合器、发动机	4536	405
压缩机	A/C压缩机、冰箱压缩机	55	21
电子仪器	转换装置、电动机、开关装置	2231	216

工业领域	产品种类	数据库中公司数	调查的公司数
机械制造	各种工业领域的机械和设备	90	23
办公用品	办公桌、文件夹	220	24
轮胎	卡车和轿车	1210	127
墨盒	激光墨盒、喷墨盒	1401	134
阀门	控制阀门、减压阀门	110	30
其它	各种类型零部件	50	23
总计			9903
			1003

此外,美国的许多大学正在进行再制造技术研究和教学。美国罗切斯特理工学院有一个专门从事再制造工程研究的全国再制造和资源恢复中心;田纳西大学无污染产品和技术研究中心将进行汽车行业的再制造技术研究;北卡罗来纳大学凯南—弗拉格勒商学院进行逆向后勤学的教学。逆向后勤学是把产品收回,然后对其进行再制造。许多学校在工业设计课程中讲授再制造技术,要求在工业产品设计中考虑设备部件的再制造性,认为在设计产品时只考虑一次性使用是不合理的。有报道,福特汽车公司正在建立一个旧部件交流中心,从环保出发,充分利用回收再制造的部件一年将实现10亿美元的营业额。1993年,美国福特、通用、克莱斯勒等大汽车公司结成回收联盟,在密西根建立汽车拆卸中心,专门研究开发汽车零部件的拆卸、再制造和再循环利用。

德国《商报》1999年1月文章《未来10年的科技》中认为,2006年~2007年全球将普及节能汽车,这种汽车材料和部件的90%均可以重新使用。2000年2月初,欧盟委员会通过了一项有利环境保护的新规定,未来所有欧盟的汽车用户,将享受免费旧车回收。从2002年起,废旧汽车的可再生利用率将达到85%,到2015年将达到95%。德国奔驰汽车公司在汽车的整个寿命周期(包括设计、制造、使用、维修和报废)都体现回收利用的概念,从设计开始就注重汽车的可回收性,到报废时再拆卸回收利用。大众汽车公司已将可回收设计法应用于新一代汽车开发。日本丰田、本田、马自达等大汽车公司也都积极开展了汽车的可回收性设计,开发回收利用新技术。

包括国际商用机器公司在内的计算机公司正在回收旧机器的芯片。包括朗讯科技公司在内的通信设备公司正在再制造开关装置。一直再制造自己的打印机墨盒的莱克斯马克国际公司,正在试验在其打印机上使用再制造部件。惠普公司提出了名为“地球伙伴计划”的全球环保硒鼓回收计划,可将硒鼓重量的90%重新利用,收回的硒鼓一部分被转换成原材料,另一部分无损的部件可经过再制造后重新用于制造过程。一次性“用

后丢弃”的照相机的名称已经不恰当了,从20世纪90年代初以来,富士公司和柯达公司开始回收这种相机,然后把它的闪光灯和其它部件重新用在新相机上。柯达公司开发出的“相迷救星”相机销量最大,赢利最高。瑞士的卡斯特林公司专门向世界各国提供再制造服务。美国波音公司为了延长大型客机的使用寿命,拨出专款进行被称为“恢复工程”的研究工作。

美国军队目前是世界上最大的再制造受益者,它的车辆和武器大量使用再制造部件,这样不但节约了军用装备的制造经费,而且提高了装备的寿命和维修能力,为装备的使用提供了技术保障。美军从再制造工程获益的典型实例是B-52H型轰炸机,该机1948年开始设计,1961—1962年生产,到1999年已有37年。该机1980年、1996年两次进行技术改造和再制造,到1997年平均自然寿命还有13000飞行小时,预计可延长到2030年,美军有66架B-52H飞机至少可用到2014年,较一般飞机20~30年服役期增长1倍以上。20世纪50年代制造的“休伊”直升飞机也计划经过改进、改装等系统升级后,将作为武装直升机和运输直升机继续使用。

再制造工程的研究已引起美国国防决策部门的重视。隶属于美国国家科学研究委员会的2010年及其以后国防制造工业委员会”制订了2010年国防工业制造技术的框架,提出达到未来所需制造能力的战略。其中,特别强调为延长武器系统的使用寿命,国防部在改进制造能力上,目前和将来的研究开发力量应重视如下领域:①在武器系统的维护、修理和升级等操作中应用先进生产工艺和生产实践;②在新的和现有的武器系统上引入技术;③机械和电子系统的自诊断;④新的再制造技术;⑤有利于延长使用寿命的设计方法。由此可见,美国国防委员会已经将系统性能升级、延寿技术和再制造技术列为目前和将来国防制造重要的研究领域,体现出其对再制造重要作用的认识。另外,在2000年美国克林顿正式宣布实施的一项新的国家计划——国家纳米技术计划(NNI)中,也把研究开发强度和硬度更高、重量更轻、安全性更好,并能自行修复的纳米材料列为重要方面之一。2000年11月15日,美国总统克林顿宣布将当日定为“美国再循环日”并发表讲话。他指出:产品再循环不但可以节约资源和能源、降低水和空气污染、减少温室气体排放,而且还能够建立新的经济增长点,创造更多的就业机会。他呼吁美国商业机构致力于产品的再循环工作,鼓励消费者购买再循环产品,从而支持经济建设,改善环境。

(二)国内研究和发展现状

国内有许多单位正在进行再制造领域的研究。全军装备维修表面工程研究中心、西安交通大学等单位使用表面工程技术进行设备零部件的再制造研究和应用,装甲兵工程

学院、空军某研究所和海军工程学院对军用飞机、装甲车辆、舰艇的延寿作了大量的试验和研究工作。20世纪90年代初以来,国内一些部门对修复热处理已经作了尝试工作,如对长期服役过的发电设备上的某些重要零件进行修复热处理。

全军装备维修表面工程研究中心在海军舰艇上推广新型电弧喷涂防腐技术,可使舰艇钢结构的防腐寿命从5年提高到15年。应用等离子喷涂技术对重载坦克车辆零件进行再制造修复与改进,实车考核证明经再制造的零部件比新品的相对耐磨性提高1.9~8.3倍,寿命提高2~3倍。对首都钢铁公司从比利时购进的二手连铸设备中的三百多件大轴承座和轧辊,经再制造修复和表面强化,已正常使用了数年。

目前一些高校和企业正在开展有关绿色设计制造、面向3R(Reuse, Remanufacture, Recycle)的设计、产品多生命周期工程等研究,并瞄准了轿车、摩托车、电冰箱、计算机、空调等产品的回收再制造。清华大学加大了对绿色工程技术领域研究的支持力度,并已经和美国Texas Tech University先进制造实验室建立了关于绿色设计技术研究的国际合作关系。上海交通大学与美国通用、福特汽车公司合作开展了轿车的回收再制造研究。机械科学研究院正在进行清洁生产及车辆的拆卸和回收技术的研究。大庆油化焊接研究所对储油罐的腐蚀问题进行了大量深入的研究,开发出“碳钢罐薄壁不锈钢衬里及其制造方法”等多项专门技术,实现了金属、非金属储油罐的再制造修复,比更换新罐节约资金40%~60%。

再制造工程的研究应用已经受到了我国政府有关部门的重视,并将其列入“十五”先进制造技术发展前瞻和国家自然科学基金机械学科的优先发展领域。国家自然科学基金会机械学科已将再制造设计和成形技术基础列为“十五”重点资助领域。国家级再制造技术重点实验室已获批准建立。应该看到,再制造工程在我国的研究应用尚处于起步阶段,很多项目主要集中在再制造单项技术的研究,以及以概念与结构框架为主的研究上,很少深入到再制造的生产实践中去,远没有形成产业化。

五、表面工程在再制造中的地位作用

表面工程是再制造的关键技术之一,起着基础性的作用。可以说没有表面工程,实现不了再制造。

机械设备经长期使用出现功耗增大、振动加剧、严重泄漏、维修费用过高,一般列为报废。这些现象的发生都是零件磨损、腐蚀、变形、老化,甚至出现裂纹造成的。磨损在零件表面发生,腐蚀从零件表面开始,疲劳裂纹由表面向内延伸,老化是零件表面与介质反应的结果,即使变形,也表现为表面相对位置的错移。所以“症结”都是表面问题。对

这些问题,表面工程可以大显身手。

箱体零件是设备的基础件,常见的损伤是轴承座孔磨损以及变形。变形造成轴承座孔中心线的相对位移和结合面的挠曲。无论是铝、钢、铸铁的箱体,对这类损伤,表面工程中的电刷镀技术是“拿手好戏”。

轴类零件上的轴承配合面(无论是静配合面或是动配合面),如发生磨损超标,视磨损量,可选用电刷镀、热喷涂、堆焊、粘涂等多种方法来修复,通过选择材料和工艺可达到需要的耐磨性。轴上的花键,可视情选用电刷镀、微弧等离子堆焊、微脉冲焊等办法修复。

渗碳齿轮齿面的修复曾是修复中的难题,笔者十年前就进行了研究,主要采用堆焊和真空熔结方法修复,成功研制出了专用堆焊焊条、熔结粉末和配套的电解成型加工技术。

飞机发动机涡轮叶片和导向器叶片是航空发动机的核心部件,工作在高温燃气气氛中,承受复杂多变的热应力和机械应力,工作条件十分恶劣,而且结构和形状十分复杂,但是无论是防护涂层脱落,还是裂纹、烧损、腐蚀、振动磨损,国内外都有完整的工艺进行修复,其中复合表面技术占有重要地位。

飞机起落架油压机活塞杆或机床导轨上的划伤缺陷,可用导电胶和电刷镀的复合技术修复。

笔者还对军舰船体钢结构大面积防腐用高速电弧喷涂技术,选用专门研制的铝稀土丝材进行治理,使耐腐蚀寿命由原来的5年延长至15年以上。

下面可以通过重载车辆上的一个重要精密零件的修理,来分析一下技术经济效益。重载车辆行星框架的毛坯是锻造件,锻前坯料重71.3kg,经过开坯、模锻等十几道工序的加工,零件形成的重量只有19.5kg。新品的使用寿命一般不超过6000km。损坏的部位只是 $\phi 175\text{mm}$ 内圆密封环配合面。如果磨损超差后更换新品,则需要71.3kg的38CrSi钢,需经费1200元。采用等离子喷涂修复,只需三道工序仅用了0.25kg的铁基合金粉末,而相对耐磨性是新品的2.55倍,使用寿命大于12000km,修理费用只是新品的十分之一,节材率为99.65%(见表1-6-2)。这个例子说明了装备再制造在提高产品性能、节省钢材、电力及环境保护方面具有重要的意义。

表 1-6-2 重载车辆行星框架的毛坯及修复材料成本

	重量/kg	重量比	价格/元
毛坯	73.1	100	290
成品零件	19.5	27	1200
再制造投入	0.25	0.35	120

首都钢铁公司曾由比利时购买一套报废的 2m 连铸设备,其中有三百多个大件,如轴承座、轧辊等。装甲兵工程学院派出 20 余名工程技术人员和工人与首都钢铁公司维修人员一起,用电刷镀等表面工程技术,施工了 30 天,使该连铸机“起死回生”,各项技术指标均达到新设备水平。

上述典型零部件的修复实例说明了表面工程在再制造中的重要作用。

表面工程是再制造的关键技术,但不是再制造的全部技术,实现再制造还要与其它的技术配套进行。例如再制造毛坯快速成型技术、纳米涂层及纳米减磨自修复材料和技术、修复热处理技术、应急快速维修技术、过时产品的性能升级技术等。

由于我国对再制造的研究开展较晚,还有许多问题需要探讨,包括市场运作方面的许多问题及法律、法规、标准的配套问题等等。但是,再制造肯定是发展方向,科技人员肯定可以大有作为。

再制造工程在我国有广阔的应用前景,必将在国民经济发展中发挥重要作用。

第九节 向自动化、智能化的方向迈进

在表面处理时,自动化程度最高的是汽车行业和微电子行业。以神龙汽车公司的车身涂装线为例,涂装工艺采用三涂层体系(3C3B),即电泳低漆涂层、中间涂层、面漆涂层,涂层总厚度为 110~130 μm 。涂装厂房为三层,一层为辅助设备层,二层为工艺层,三层为空调机组层。厂房是全封闭式,通过空调系统调节工艺层内的温度和湿度,并始终保持室内对环境的微正压,保持室内清洁度,各工序间自动控制,流水作业,确保涂装高质量。

随着机器人和自动控制技术的发展,在其它表面技术的施工中(如热喷涂)实现自动化和智能化已为期不远。

第十节 降低对环保的负面效应

从宏观上讲,表面工程对节能、节材、环境保护有重大效能,但是对具体的表面技术,

如涂装、电镀、热处理等均有“三废”的排放问题,仍会造成一定程度的污染。现在,有氰电镀已经基本上被无氰电镀所代替,一些有利于环保的镀液相继被研制出来。当前,在表面工程领域,提出了封闭循环,达到零排放,实现“三废”综合利用的目标。阴极电泳后的清洗,国际先进的做法是采用超滤系统(UF)与反渗透系统(RO)联合的全封闭清洗,为零排放奠定了基础。但是国内使用这些设备的厂家尚少。磷化处理中的废渣,现在可以压滤成渣块,但还不能逆向处理为有用之物,只能填埋。至于一些中小企业,距上述奋斗目标,相距很远。总的来看,表面工程工作者在降低对环保负面效应方面,仍是任重而艰巨。

第二篇

表面预处理新工艺、新技术

第一章 概 论

第一节 表面预处理的意义

表面预处理的意义是很大的。我们知道,利用涂装层使器材经久耐用是一种经济而又简便的措施。不论在金属表面、无机物表面、有机高聚物表面,由于它们制造与应用方便,不仅能起装饰作用,而且能达到防腐的目的。如耐大气腐蚀、微生物腐蚀和污染,以及减轻器材腐蚀与腐蚀疲劳等,所以获得广泛的应用。然而要成功地使用涂装层,表面预处理工作是其中最主要的环节。未经涂装的金属或木材及其它表面部遭受了各种杂质的腐蚀和污染,它们对涂装层的附着力起不良影响,对器材进一步腐蚀起诱导作用。为了清除这些不利因素,增强涂装层对金属或非金属表面的附着力,及防止膜下潜行腐蚀,各种器材在涂装前都必须进行必要的表面预处理。在很多场合下往往因为表面预处理不当,涂装层达不到预期的目的,导致经济上、工作上的浪费和损失。所以,要获得涂装层保护器材的满意效果,除在应用技术中必须正确地选择材料和施工外,要求适当的表面预处理是很有必要的。

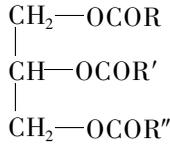
第二节 有机溶剂清洗

在有机溶剂除油中,最常用的有汽油、苯类、酮类及某些氯化烷烃、烯烃等。我们经

过长期试验 氯化烷中的三氯乙烯除油效果比其它溶剂好。三氯乙烯清洗力强,不易着火,没有爆炸危险。为此将三氯乙烯除油要点介绍如下:

一、清洗除油原理

清洗过程实际上是物质溶解过程。这个过程极为复杂,目前还没有一个完整的理论能够圆满地解释所有物质的溶解现象。但是,有一个共同的经验规则:“物质结构相似者相溶”,即物质在与其结构相似的溶剂中容易溶解。例如油脂能容易地溶解于三氯乙烯中,这与它们的分子结构相似有关。我们知道,油脂是甘油和脂肪酸生成的,其分子式为:



(R, R', R''均为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 基团, $n = 1, 2, 3$ 的正整数)

油脂含有多个碳氢基团,而三氯乙烯(C_2HCl_3)的分子结构中也含有碳氢基团,它们在物质结构上有一定的相似性,所以三氯乙烯能够很好地溶解油脂。其溶脂力在温度 15°C 时比汽油大 4 倍,温度 50°C 时比汽油大 7 倍。

三氯乙烯的除油力强,沸点低,稍加热就气化,遇冷又易液化。它的蒸气密度大,容易产生蒸气界面而不易扩散,利用它的这些特性,使三氯乙烯蒸气在被清洗件表面上液化。液化了的三氯乙烯对清洗件表面上的油脂不断溶解,直至被清洗件表面温度与三氯乙烯蒸气温度平衡,清洗即告完毕。

二、三氯乙烯的特性

三氯乙烯是无色透明液体,有毒,但毒性较小,是苯的毒性的 $1/8$,比汽油高 1.5 倍。对人体仅为一般性药理麻醉。在人体内无积存现象。根据日本劳动基准法规定,在空气中保持 200ppm,就可保证安全生产。它不易燃,但在光热、氧和水的作用下,特别在铝、镁金属的强烈催化下,容易分解出有害的光、剧毒的气和强腐蚀的氯化氢。它与强碱,如苛性钠、苛性钾接触有轻微的爆炸现象。它的主要物理性能如下:

分子量——131.40

沸点—— $85.7 \sim 87.7^\circ\text{C}$ (在 101 千帕时)

相对密度——1.464

蒸气相对密度——4.54(与同温同压的空气相比)

蒸发率——以乙醚为 100 它为 28

凝固点—— -86.40°C
 比热—— $0.945\text{焦/克}\cdot^{\circ}\text{C}$
 蒸发潜热—— 240.24焦/克
 自燃点—— 500°C (分解)

三、清洗工艺要点

三氯乙烯除了能进行浸渍清洗外,还可进行三氯乙烯蒸气除油。浸渍除油比较简便,但在长期浸渍除油的溶剂里会积累一定量的油脂和污垢,当清洗制品取出时,往往有残存的油脂、污垢等杂质留在制件表面上。采用三氯乙烯蒸气清洗可以避免这些缺点。蒸气清洗装置结构如图 2-1-1。

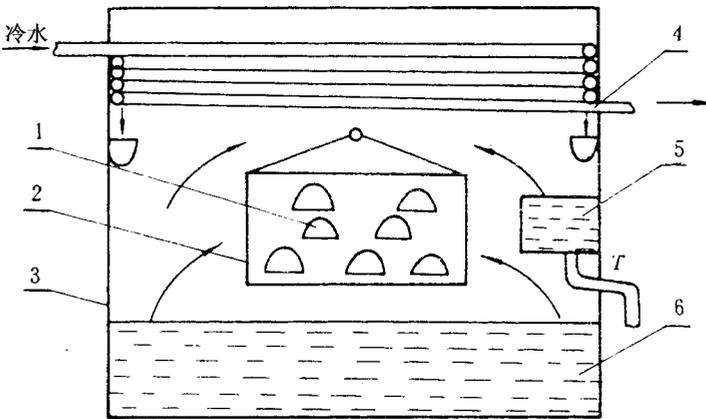


图 2-1-1 三氯乙烯清洗装置

1—清洗件 2—筐篮 3—清洗槽 4—热交换器 5—积液 6—三氯乙烯

蒸气清洗方法是 将三氯乙烯倒入清洗槽内,液面高为 70~200 毫米,最低不能小于 50 毫米。加热至 70~100 $^{\circ}\text{C}$ 为宜,最高不能超过 110 $^{\circ}\text{C}$,待槽内三氯乙烯蒸气上升至冷却水管附近时,将清洗制件装在蒸发区,并使其凹面朝下。清洗制件进槽出槽速度均不宜太快,一般不大于 3 米/分钟,以免把三氯乙烯蒸气排出或制件表面上的溶剂来不及挥发而被带出。继续加热,可明显看到大量三氯乙烯蒸气在清洗件表面上液化,清洗件表面的油脂不断被溶解。当看到清洗槽内的集液沟内滴下三氯乙烯时,亦即清洗件表面温度与三氯乙烯蒸气温度达到平衡,除油即告完毕。对油污特别严重的清洗制件,可用小勺盛三氯乙烯浇一浇。

三氯乙烯系中性物质,不残留在清洗制件上,所以对漆层没有不良影响,但在有水的情况下能分解盐酸,对物体有腐蚀作用。在三氯乙烯溶剂中添加 0.01%~0.02% 的三乙

胺或二苯胺,清洗质量更好。

我们多年来的实践证明,在三氯乙烯中加入赤芍或荔枝壳效果更好,不但能除掉矿物油,而且能除去皂化油,清洗后的制件干燥迅速。

操作中严禁混入铝粉、镁粉和苛性钠、苛性钾等强碱物质以防三氯乙烯变质或发生轻微爆炸现象。

四、三氯乙烯回收

三氯乙烯除油,其蒸气可以反复回收,多次使用,因此利用率高,成本低。三氯乙烯的回收方法是:对使用过的废液加热,使三氯乙烯气化,让蒸气在热交换器表面液化,液化后的三氯乙烯通过集液沟和集液槽流入回收桶中,如此进行一直到被溶解的油脂冒烟为止。

第三节 钢件和铜件的化学清洗

化学清洗是利用碱溶液对油脂的皂化作用,以除去皂化性油脂;利用表面活性剂的乳化作用,以除去非皂化性油脂。但因各种金属如黑色金属、有色金属及某些轻金属的性质不同,清洗规范和操作方法也各有差异。常用的清洗规范操作方法有以下几种。

一、黑色金属的清洗规范

一般的黑色金属可采用以氢氧化钠和碳酸钠为主的清洗规范如:

氢氧化钠(NaOH)——40~70克/升

碳酸钠(Na_2CO_3)——20~45克/升

磷酸三钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)——10~20克/升

水玻璃(Na_2SiO_3)——5~13克/升

乳化剂(OP-10)——1~3克/升

温度——80~90℃

时间——至油除尽

二、有色金属的清洗规范

铜及铜合金易被强碱腐蚀,应采用以碳酸钠和磷酸三钠为主的清洗规范如:

氢氧化钠 (NaOH)——7 ~ 13 克/升

碳酸钠 (Na_2CO_3)——40 ~ 70 克/升

磷酸三钠 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)——55 ~ 80 克/升

水玻璃 (Na_2SiO_3)——4 ~ 8 克/升

焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)——10 ~ 15 克/升

乳化剂 (OP-10)——1 ~ 3 克/升

pH 值——9 ~ 10

温度——60 ~ 80℃

时间——至油除尽

三、工艺要点

1. 以氢氧化钠为主组成的清洗溶液,不但有很强的皂化能力,而且具有一定的乳化性能,除油效率较高,它适用于钢制品的除油,但不适用于铸铁制品,因铸铁表面不可避免地存在不同程度的疏松、砂眼等疵病,若用这种溶液清洗铸铁制品,溶液中的碱性物质随之进入铸铁的疏松或砂眼里去,不易清洗出来。久之,对加速铸铁腐蚀创造了条件。随着时间的延长,腐蚀程度不断扩大,顶破油漆涂装层而堆积成明显的铁锈,所以铸铁制品不宜采用这种方法清洗除油。铸铁制件的清洗除油,将在第四节中叙述。

在氢氧化钠含量大的溶液中清洗除油,所生成的皂化物(肥皂)难以溶解,因此氢氧化钠含量一般不超过 80 克/升。

2. 在铜及铜合金的清洗除油中,氢氧化钠对铜及铜合金有一定的氧化和腐蚀作用,不宜采用。应采用以碳酸钠和磷酸三钠为主配成的溶液。在有些情况下,为了加速去油的速度,也可在配方中加入少量的氢氧化钠。但要控制溶液的 pH 值在 9 ~ 10 的范围内。

3. 所有的清洗除油溶液的组分中,一般都含有 OP 表面活性剂。这种表面活性剂的去油效果较好,但是不易用水把它从制品表面上洗掉。若清洗不净会影响油漆层对基体金属的结合力。因此,在除油溶液中,OP 表面活性剂的含量不宜过高,一般不宜超过 3 克/升。经过含 OP 表面活性剂的溶液除油的制品,除油后,要立即用温水清洗,水温要在 40 ~ 50℃ 之间,然后再用流动冷水仔细洗涤,否则制品表面要产生流痕。特别是含铜量较高的铝合金表面,因为有铜的氧化物存在,若清洗不好,会形成黑色挂灰。

4. 提高除油溶液的温度,会使碱性盐的水解增加,同时也加速了油脂的皂化和乳化过程。在高温下油-溶液界面的表面张力减低,较易润湿。因此,提高除油溶液温度,可以大大加速除油过程。但温度过高,会恶化施工环境。铝、锌等与碱液容易反应的金属,

在高的温度下容易遭到腐蚀。

5. 制品除油要按规定的温度和时间进行。温度过高、时间过长,会使制品尺寸减小,厚度变薄,引起制品超差,甚至报废。采用上述几种溶液清洗除油时,包铝板材每分钟双面腐蚀,可减少 2~5 微米。对厚度 0.50 毫米以下钣金制品清洗除油,经半分钟后要进行检查,若油未除尽,可再重复除油半分钟。

第四节 铸铁制品的化学清洗

其主要操作规范和控制条件列于表 2-1-1。

表 2-1-1 铸铁清洗操作规范和控制条件

工艺过程	溶 液 成 分	温 度	时 间
化学清洗	磷酸三钠 30~70 克/升 水玻璃 3~7 克/升 OP-10 4~6 克/升	70~85℃	2~5 分
热水洗	流动热水	50~60℃	1 分
磷酸洗	磷 酸 120~300 克/升 若 丁 0.2~0.6 克/升 醋酸铅 0.02~0.07 克/升	70~85℃	2~3 分
热水洗	流动热水	50~60℃	1 分
铬酸钝化	铬酐 15~50 克/升 磷酸 4~10 克/升	70~85℃	2~4 分
热水洗	两次流动热水	50~65℃	2 分
三乙醇胺	0.6%~1.2%	沸腾	1 分

上节中已有叙述,其中两种化学清洗溶液均不适用于铸铁制品。铸铁的特点是表面粗糙并有不同程度的组织疏松、砂眼、气孔等疵病,导致铸铁制品出水容易“泛锈”。这就给一般的化学清洗带来了一定的困难。

我们经过多方面的研究试验,最后采取了磷酸三钠、磷酸清洗和铬酐钝化以及三乙醇胺防锈等措施,解决了铸铁件清洗出水后的“泛锈”问题。通过长期生产考验,质量比较稳定,清洗钝化的制件表面呈银灰色到深灰色,无残余盐垢和锈迹,工艺也是切实可行的。

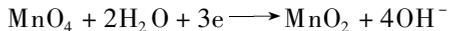
第五节 薄壁钢壳件的化学清洗

凡属薄壁钢壳件,大多是经过多次冷挤压和热处理成型,并经局部切削加工完成的。其尺寸精度要求严,表面光洁度要求高。然而由于挤压、延伸及热处理次数较多,表面上的氧化皮和皂化膜、半碳化硬层也厚,采用常用的去油和酸洗方法进行清洗,难以达到上述质量要求。由于强酸强碱的侵蚀以及浸洗时间过长,钢的结晶受到过腐蚀,使延伸率等机械性能变坏,导致部分钢壳在挤压成型中破裂。酸洗后表面上总有灰黑色附灰不能洗掉,给磷化处理带来困难,导致磷化膜附着不牢。

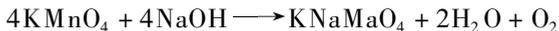
根据资料介绍,如果要去掉钢材表面的坚固氧化皮和污垢,并要求对钢材基体无严重腐蚀作用。其处理方法,需要在不形成氢的氧化性介质中进行。我们经过多种配方试验,采用苛性高锰酸盐的方法进行清洗,取得了良好效果。其优点是基本上消除了由于过腐蚀而产生麻坑,且降低了氢脆性,对钢材内部晶格侵蚀很轻,同时保证了尺寸精度,无超差现象。清洗较短时间,可获得光洁表面。

一、苛性高锰酸盐在清洗中的反应机理

苛性高锰酸盐在酸性或碱性介质中,都是强氧化剂,在适当条件下,很容易洗掉钢材表面的氧化皮、碳化物和有机油污等。氧化过程是紫色的高锰酸根离子,还原成难溶性的棕色二氧化锰。



在碱性介质中,六价锰的锰酸根(MnO_4^-)是中间化合物,还原反应和分解反应同时进行,结果放出分子氧,消耗高锰酸钾。



氧化皮的反应决定于氧化物的性质,无论是高价还是低价氧化物,都适应于苛性高锰酸盐的处理。铁的低价氧化物首先氧化,结果锈皮松弛,体积膨胀,结构破裂。附在钢壳表面上的少量二氧化锰和盐酸作用时(尤其在少量 H_2O_2 的情况下)容易迅速溶解与变了性质的锈皮一起进入酸液中。由于溶解时发生剧烈反应,任何铁的化合物、附灰都进入酸液。在苛性高锰酸盐中也可能生成不同的低价铁氢氧基络合物进入酸液。

二、苛性高锰酸盐的配制

工作液成分 : $\text{KMnO}_4 : \text{NaOH} = 1 : 1$, 混合物含量 = 140 ~ 200 克/升 , 其余为水。

操作规范 : 工作温度为 75 ~ 100℃。配制时先将定量的氢氧化钠溶解于一定量的水中 , 然后按比例加入高锰酸钾 , 搅拌至完全溶解。为了保证工作液的稳定性 , 应定期分析 , 如果不符合规定 , 必须及时调整。当氢氧化钠超过 100 克/升时 , 能分解高锰酸钾 , 应用水稀释使其符合规定。

三、工艺流程

苛性高锰酸盐清洗 (70 ~ 100℃ , 8 ~ 20 分钟) → 流动冷水洗 (常温) → 盐酸漂洗 (含量 13% ~ 25% , 常温 2 ~ 5 分钟) → 流动冷水洗 (常温)。

四、清洗效果

试验与生产表明 : 采用苛性高锰酸盐清洗尺寸精度要求严 , 光洁度要求高的薄壁钢壳件 , 优于常用的去油酸洗工艺方法。苛性高锰酸盐清洗后的钢壳基本上消除了由于过腐蚀而产生的麻坑 , 降低了氢脆性 , 解决了钢壳在冲压变形时所产生的破裂现象 , 极大地提高了产品合格率。钢壳清洗后表面呈均匀而光洁的银灰色 , 基本上满足了锌、锰盐中温磷化工艺的要求。磷化膜结晶细密薄而均匀 , 附着力强 , 具有一定的抗蚀性能 , 硫酸铜点滴试验可达一分钟以上。

第六节 铝和铝合金及锌、锡等两性金属的化学清洗

铝及铝合金和锌锡等两性金属表面涂装层的附着力是不够好的 , 必须经过清洗除油 , 退除自然氧化膜和转化处理等方法进行处理 , 形成转化膜 , 才能保证涂装层与基体金属的结合力 , 并提高耐腐蚀性能。这类金属一般不采用强碱清洗 , 强碱对这类金属有强烈的腐蚀作用 , 最好采用磷酸三钠、碳酸钠、硅酸钠和应用金属清洗剂等组成的混合溶液进行清洗。这类溶液对 pH 值有显著的缓冲作用。此外 , 磷酸三钠容易从零件表面洗净 , 并能帮助水玻璃容易水洗掉。最好在配方中加以少量焦磷酸钠。焦磷酸钠能络合许多金属离子使金属表面容易被水洗净。然而这些金属在复杂的加工过程中 , 必然会沾有难

以去除的油污或杂质。在这种情况下,可在稀浓度(40~60克/升)氢氧化钠溶液中做短时间清洗。但必须注意,不管用任何一种清洗溶液都必须控制 pH 值在 9~10 的范围内。清洗这类金属的主要过程如下:

一、清洗除油

为了清除制件本身的自然氧化膜和在加工中沾染的油污,将制件放在 40~70 克/升氢氧化钠水溶液中清洗 2~3 分钟。清洗温度为 50~60℃。

碱液清洗后的制件,不可避免的带有碱腐蚀残余物,应在下列溶液中进行清洗,清洗液的配方及工艺参数如下:

磷酸三钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)——45~70 克/升

碳酸钠(Na_2CO_3)——35~55 克/升

硅酸钠(Na_2SiO_3)——3~8 克/升

焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)——2~4 克/升

乳化剂(OP-10)——1~3 克/升

清洗温度——75~85℃

清洗时间——3~6 分

经上述清洗的制件表面上,会有轻微腐蚀,必须做中和清洗。其配方及工艺参数如下:

硅酸钠(Na_2SiO_3)——0.1%~0.15%

碳酸钠(Na_2CO_3)——0.1%~0.15%

磷酸三钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)——0.1%~0.25%

平平加清洗剂——0.5%~1%

105 清洗剂——0.5%~1%

水——其余

温度——室温

二、清除氧化膜

铝和铝合金及锌锡等两性金属制件表面上的氧化膜或污点,必须清洗干净,为下一步转化处理创造良好条件。对这些金属的铸造制件清除氧化膜的方法一般采用:首先在硝酸中于室温下浸洗 10~15 秒钟,取出洗净,再放于 35~45 克/升氢氧化钠溶液中在 50~60℃下浸渍 5~10 秒钟,取出洗净,然后再放于硝酸:氢氟酸 = 3:1 的混合酸中于室温

下浸渍 5 秒钟 , 冲洗干净 , 最后再放于硝酸中于室温下浸渍 10 ~ 20 秒钟冲洗干净。

对于上述金属的轧制、冲压、挤压延伸等制件清除氧化膜的方法 , 通常采用 : 首先放于混合酸中 , 于 60 ~ 70℃ 的温度下浸渍 2 ~ 4 分钟 , 然后再放于浓硝酸中浸 10 ~ 20 秒钟 ; 再进行中和及冲洗干净。上述对轧制、冲压、挤压延伸等制件清除氧化膜所用混合酸的配制如下 :

铬酐 (CrO_3)——30 ~ 40 克/升

硫酸 (H_2SO_4)——160 ~ 175 克/升

氢氟酸 (HF)——4 ~ 6 克/升

三、转化处理

转化处理的方法较多 , 如化学转化处理和电化学转化处理等。通常以化学转化处理为宜。这种方法比较简单 , 对质量亦有保证。化学转化处理的方法也有多种 , 各有长处 , 也各有不足 , 目前来说 , 大多采用催化处理法。为了很好地保证转化膜的质量 , 必须严格按技术参数进行管理 , 例如转化液的 pH 值、三氧化铬的浓度、处理时间、工作温度、搅拌情况、转化液中的杂质、清洗程度以及干燥情况等 , 都与转化膜的质量有直接关系。转化膜形成之初 , 质量松软 , 不耐摩擦 , 随干燥而变硬 , 所以必用热风吹干。热风温度在 60 ~ 65℃ 之间 , 应严格控制 , 不宜超过此温度或加热时间太长 , 以防转化膜失水而降低防蚀性。上述催化型转化液的配方如下 :

三氧化铬——3.5 ~ 5 克/升

重铬酸钠——3 ~ 4.5 克/升

氟化钠——1 克/升

赤血盐——1.5 克/升

用无机酸 (如硝酸) 调整 pH 值在 1.3 ~ 1.5 之间。

第七节 水剂清洗除油

金属制件在涂装之前 , 一般采用汽油、煤油、苯、酮或柴油等进行清洗 , 不仅消耗大量能源 , 提高生产成本 , 而且极不安全。为此 , 我们采用水剂清洗代替有机溶剂。

一、水剂清洗原理

水剂清洗液的组成主要是 BESW - 3 清洗剂。它的主要成分是油酸三乙醇胺、脂肪醇聚氧乙烯醚和辛烷基酚聚氧乙烯醚。它们分别为阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂。表面活性分子的一端为亲油基团,另一端为亲水基团。亲油基团的一端与油相吸引,很好吸附在油脂上,而亲水基团的一端则伸入水中被吸附在两相液体表面,即油与水的界面上,降低了液体表面张力和界面张力,显示乳比、润湿净化、分散作用,将油垢的油相乳化分散成极细小油珠悬浮在水中,呈现为乳浊液而被弃去,达到清洗油垢的目的。

二、水剂清洗的主要优点

1. 由于活性剂的偶极矩大,能使溶解度增强,分散力增大,洗净力强,可在常温(30℃)低含量(<5%)除尽油污,比碱液除油效率高。
2. 节约能源,安全可靠,成本低廉,仅占汽油清洗成本 1/2 ~ 1/3。
3. 由于含有多种有效助剂(如三氯乙烯、三聚磷酸钠、苯骈三氮唑、稳定剂等),故能增强洗净力,且满足工序间防锈要求。
4. 常温操作,挥发物少,极大地减少环境污染。
5. 工艺简便,便于实现自动化。

三、BESW - 3 型清洗剂的配制(%)

B:三聚磷酸钠——5

亚硝酸钠——5

尿 素——5

E:油酸三乙醇胺皂——10

脂肪醇聚氧乙烯醚——14

辛烷基酚聚氧乙烯醚——14

S:三氯乙烯——25

W:水——余量

注:上述配方适宜于黑色金属,在铜及铜合金及其它有色金属清洗除油时,应去掉配方中的亚硝酸钠,增添 5%的水玻璃和苯骈三氮唑 0.3 毫升/升。

四、施工要点

1. 配制清洗液(5:95的 BESW-3 与自来水),温度 30°C ,pH 值 8~8.5 ,搅拌均匀,静置 4~8 小时备用。对难清洗的污垢,可提高温度,但不能高于 60°C。配制清洗液必须用 55~65°C 的热水。
2. 将沾染有防锈油的钢铁或黄铜制件沉浸于清洗液内。摆动清洗 1~2 分钟。油污严重者用毛刷刷洗,取出制件沥净清洗液。
3. 将清洗过的制件浸于蒸馏水或去离子水内漂洗,温度 30~35°C ,时间 1~2 分钟,取出制件用压缩空气吹干或晾干。

五、清洗效果

试验与生产表明: BESW-3 水剂清洗工艺,适用于沾有防锈油的钢铁及黄铜制件的表面清洗,净洗程度及工序间防锈优于多年沿用有机溶剂清洗。将 BESW-3 和汽油清洗的两种度片做净洗度和防锈性对比试验,前者优于后者,如表 2-1-2。试验方法:将涂以人造污剂的试片分别置于 BESW-3 水溶液和汽油内清洗 2 分钟,再放在蒸馏水中漂洗 2 分钟,两者的操作温度均为 30°C ,然后放于底部盛有蒸馏水的干燥器内,保持温度为 25~30°C ,做对比试验,每天上午检查变化情况。

人造污剂的成分:硬脂酸 2% ;凡士林 10% ;石墨 15% ;20# 机油 73%。

表 2-1-2 BESW-3 清洗液与汽油做清洗对比效果

试片	清洗剂 效果	BESW-3 清洗液		汽油	
		净洗度	防锈性	净洗度	防锈性
20# 黄铜		无油迹	6 天无锈蚀	无油迹	2 天后轻蚀
锰黄铜		无油迹	7 天无锈蚀	无油迹	2 天后轻蚀
铝合金		无油迹	9 天无锈蚀	无油迹	6 天后轻蚀

六、操作安全性

BESW-3 清洗剂的成分中,除三氯乙烯外,其它均无毒性。一般有机溶剂均有挥发性,只要按空气中允许浓度加以限制,一定会安全生产。现将日本劳动基准法所制定的允许范围摘录如下(表 2-1-3)。

三氯乙烯的毒性较小。在前文中已有叙述,对人体仅为一般药理性麻醉,在人体内

无积存现象。另外 ,BESW - 3 清洗剂为水包溶剂结构 ,故三氯乙烯不直接于大气挥发 ,显然施工现场浓度不会高于规定范围 ,只要空气中浓度不超过 200ppm ,就可以安全生产。

表 2 - 1 - 3 常用有机溶剂在空气中允许浓度

名 称	允许浓度 (ppm)	名 称	允许浓度 (ppm)
硝基苯	1	三氯甲烷	100
苯 胺	5	甲醇·三氯乙烯	200
醋 酸	10	汽 油	500
苯	25	乙 醇	1000

第八节 磷化处理

磷化处理的含义与分类。金属制件的表面层参与化学或电化学反应所形成的附着紧密的膜层 称为化学转化膜。磷化膜就是化学转化膜的一种。

钢铁铸件在以磷酸二氢锌或以磷酸锰铁盐为基的溶液中 ,在一定条件下 ,与溶液在界面上发生化学反应 ,生成一层紧密地附着在表面上的磷酸盐膜 ,称为磷化膜。其成膜过程称为磷化处理 ,磷化膜的外观由于基本材料和磷化工艺不同可由暗灰到黑灰色。磷化膜在通常大气条件下较稳定 ,与钢铁的氧化处理相比其耐蚀性较高 ,约高 2 ~ 10 倍。如果在磷化后进行重铬酸盐充填、浸油或涂漆处理 ,可进一步提高其耐蚀性。磷化膜具有显微孔隙结构 ,因此对油类、漆类有良好的吸附能力 ,所以被广泛用于油漆底层 ,磷化膜的厚度一般为 5 ~ 20 微米。磷化膜在形成过程中相应地伴随着钢铁进行溶解 ,所以对制件尺寸改变较小。

对磷化处理分类的方法较多 ,各说不一 ,无统一规定。目前来说 ,有的按磷化液的不同进行分类 ,如磷酸锌型、磷酸锰型 ;还有的按照磷化处理温度不同进行分类 ,如高温磷化、中温磷化、常温磷化 ;再如除油、磷化二合一综合处理、除油除锈磷化三合一综合处理、除油除锈、磷化、钝化四合一综合处理等。目前从涂装事业的发展趋势来看 ,磷化处理的发展趋向是中到薄膜化、综合处理化和低耗能化。为了适应发展的需要 ,我们着重采用磷酸锰型和四合一综合磷化。现将这两种磷化工艺要点分别叙述如下 :

一、磷酸锰型磷化

(一) 磷化液的组成和工艺规范

磷化液的组成和工艺规范如表 2-1-4。配制时,应先将规定用量的磷酸锰铁盐单独溶于温度 65~75℃的水中,水量为总使用容积的 1/2。加热到 85℃,保温 10~20 分钟。等溶液澄清后,将其以过滤的方法倒于磷化槽内,然后加入余量水,搅拌均匀,加盖备用。

表 2-1-4 磷化液的组成和工艺规范

磷化液的组成 和工艺规范	磷酸锰型(克/升)		
	中等厚磷化膜		薄磷化膜
	1	2	3
磷酸锰铁盐	35~50	25~40	35~50
硝酸锌	105~135	90~110	65~75
磷酸			1
硝酸锰	25~35		
氧化锌			9~17
硝酸钠			3~5
总酸度(点)	85~105	55~65	45~65
游离酸度(点)	6~10	5~8	0.9~1.8
温度(℃)	60~75	65~75	20~35
磷化时间(分)	10~20	10~20	25~35

(二) 磷化处理方法

常用的磷化处理方法有浸渍法、喷淋法以及涂刷法。

1. 浸渍法

浸渍法是将制件浸于磷化槽内,使磷化液在与制件表面形成磷化膜。这种磷化处理方法比较简易,容易上马,适用于中小型制件,对制件的几何形状无严格要求。在高温、中温、常温的磷化处理液中都能工作。其中不足的一点是磷化处理时间较长,生产效率不高。

2. 喷淋法

喷淋法是借用压力泵的冲击力将磷化液喷射到制件表面,使磷化液在制件表面上与

之反应,形成磷化膜。这种磷化处理方法比较复杂,适宜于大面积形状简易的制件以及在常温下工作。它只能得到中厚度和薄型磷化膜。优点是磷化处理时间短,生产效率高。

3. 涂刷法

涂刷法磷化是将磷化液制备成糊状,以手工刷涂在制件表面上,与基体金属反应而生成磷化膜,操作简便灵活,适应性强,特别适用于大中型及形状复杂的制件。其中不足的是磷化处理时间较长,生产效率较低,仅用于常温下工作。现行的磷化底漆就是涂刷法的一种。磷化底漆是含有防锈颜料和有机成膜物质的磷化剂,在磷化的同时形成漆膜。磷化底漆对大部分油漆层有良好的结合力,不仅适用于黑色金属,对铝锌等有色金属也同样适用。

(三)磷化处理的调试

磷化过程的调试包括测定和调试总酸度和游离酸度,并控制其酸比值达到适宜范围。此外,还要调试磷化温度和添加促进剂。

总酸度稍高一点,可使磷化膜细致而均匀,并可提高磷化膜的沉积速度。但总酸度太高,易使磷化膜表面产生粉状物;游离酸度过高,生成的磷化膜疏松、多孔并伴随着泛黄。成膜时间延长,处理液内有气泡。若游离酸度太低,磷化膜易成粉状并粘附不牢,处理液内沉积物增多。当准确的测定总酸度和游离酸度的酸值后,就可根据不同磷化液的类型采取相应的方法进行调试。对磷酸锰型磷化液,其酸度每不足1点,每升磷化液加1克磷酸锰铁盐进行调试。当总酸度高时,即加水稀释。

当游离酸度每不足1点时,每升磷化液内加10%的磷酸1克或加98%的固体磷酸二氢锌6~7克进行调整。当游离酸度过高时,对于磷酸锰型磷化液,可加碳酸锰调试。经调试测定达到规定值即可生产。

磷化过程中的温度调试:若发现磷化膜沉积慢,耐蚀性很差,磷化液由乳白色趋向变为酱油色时,这说明温度低,应逐渐升温加以调试。当磷化温度过高时,磷化膜沉积增多,游离酸度起伏大,磷化膜表面附有白灰,此时应逐渐降温。

促进剂的添加与调试:促进剂有助于加速磷化过程稳定磷化质量,使磷化膜细密而均匀和减少磷化故障的发生。如每升磷化液中添加20~40克硝酸锌,可将亚铁离子氧化成高铁离子减少亚铁离子积累。磷化液中锌离子增加,可加速磷化过程;亚硝酸钠有助于形成薄磷化膜,减少亚铁离子的积累,加速磷化过程,一般用量0.2~1.2克/升,添加双氧水可减少磷化液中亚铁离子的积累,可消除磷化液趋向变为酱油色的弊病。

(四)对磷化膜的质量要求

磷化膜的质量指标主要有外观、耐蚀性和磷化膜厚度。在外观方面,用肉眼观察磷

化膜应是连续、均匀、细密的结晶结构,呈灰色到灰黑色。不应有未磷化到的残缺空白、锈痕和疏松的挂霜物,允许因前处理工艺不同出现的色泽不一致,但不应呈褐色。

耐蚀性是一项主要性能指标,其检查方法无统一规定,一般用点滴法,在常温下将试液点滴在磷化膜上,观察其变色时间。厚磷化膜不应小于5分钟;中等厚度磷化膜不应小于2分钟;薄磷化膜不应小于1分钟。点滴法所用试液应符合下列要求:0.5mol/L硫酸铜含量40毫升;10%氯化钠含量20毫升;0.1mol/L盐酸含量0.8毫升。

测量磷化膜厚度,一般用横向切片法,在精度 ± 0.3 微米的显微镜下测定磷化膜的厚度,其厚度应在5~12微米之间。对于电泳漆的前处理来说,磷化膜不宜过厚,通常控制在8微米左右。磷化的耐蚀性,用点滴法检查1分钟就可以。

二、“四合一”磷化

“四合一”磷化是在同一个磷化槽内进行去油、除锈、磷化、钝化的综合工艺。采用这种工艺可减少设备和作业面积,提高劳动生产率,降低产品成本,便于实现自动化。

“四合一”磷化处理所得磷化膜的外观、耐蚀性指标均不亚于常规磷化处理。磷化膜是连续、均匀、细致的结晶结构,颜色呈现灰色到灰黑色,没有磷化不到的残缺空白、锈痕和疏松的挂霜物。磷化膜厚度均在5~12微米之间(横向切片法检查);磷化膜的耐蚀性用硫酸铜点滴检查经1.5~2分钟;用3%氯化钠溶液做浸泡检查,经2小时取出表面无锈迹。检查表明:“四合一”磷化处理的磷化膜与常规磷化处理相比质量相当。

(一)磷化液的配制

硝酸锌——50~55克/升

磷酸(比重1.70)——8~12毫升/升

磷酸二氢锌——0.3~0.5克/升

硫酸氧基钛——0.15克/升

碳酸锰——9~12克/升

酒石酸——3~5克/升

OP乳化剂——10~12毫升/升

铁屑——适量

磷化液配制,首先将磷酸按规定稀释。稀释后分成三等份。取一定量的铁屑放于1/3的稀磷酸内加热溶解,使其生成 $Fe(H_2PO_4)_2$ 。再取碳酸锰置于另一份1/3的稀磷酸内加热溶解,使其生成 $Mn(H_2PO_4)_2$ 。然后将磷酸二氢锌、硫酸氧基钛、酒石酸放入剩余的1/3的稀磷酸中,加热全溶解。最后混合三种溶液,再加入硝酸锌和OP乳化剂,搅拌

均匀,冷却后再加入定量的铁屑,放置 48~72 小时待用。

配制好的磷化液应符合下列要求:总酸度为 25 点左右,游离酸度为 2.0 点左右。总酸度和游离酸度的酸度比值应在 10~14 之间。亚铁离子不低于 7 克/升。

(二)磷化工艺要点

制件浸于磷化液内,温度 80~85℃,时间持续 5~6 分钟,取出温度为常温的流动水冲洗,直至冲洗干净。然后浸于三乙醇胺:水=1:2 的溶液内进行钝化处理。

(三)磷化液的调试

磷化处理液的调试技术要求高,要有相当实际技术的工艺人员担负调试。磷化过程的调试主要是调试总酸度和游离酸度并控制适宜酸度比值,以及亚铁离子的含量。总酸度低于规定值,可加入硝酸锌提高,若高于规定值即加水稀释。游离酸度若低于规定值可加入磷酸提高,若高于规定值即加入碳酸锰以降低。

(四)磷化过程中注意事项

(1)要防止温度过高,应控制在 85℃左右,若温度过高易使 OP 乳化剂吸附在制件表面上,形成白斑。

(2)磷化液加热应采用内热式加热,将加热装置安装在磷化槽的内壁两边或四周,以防局部过热,导致磷化膜不均匀。

(3)游离酸度不能过高,以防制件表面过腐蚀,导致磷化膜与基体金属结合不良。

(4)制件表面有比较严重氧化皮,则不能采用“四合一”磷化处理。

第九节 机械除锈

机械除锈是借助机械力对金属表面进行除锈。这种方法,效率较高,质量较好。机械除锈的工艺装置是多种多样的,而最常用的有风动刷、电动刷、除锈枪、电动砂轮、针束除锈器以及除锈滚筒等等。这些除锈装置各有其作用,完成一定的生产任务。然而也各有不足,适应面有限,而且在一定程度上给产品带来不良影响。例如:针束除锈器以冲击和摩擦的作用可以很好地去除锈蚀及其它污染物。但难以去除紧附的锈蚀和严重的氧化皮,还往往因过度摩擦而对制件表面起到抛光作用,从而使制件表面太光滑而降低涂层的附着力。再如砂轮除锈,它适用于焊缝、锐边、表面缺陷处,不仅能除去锈蚀及一切污物,而且因磨削表面有密积的细小痕纹,加强涂层的附着力。但它易使制件表面

产生深凹,而凹边的突出边缘容易造成涂装层遮盖不严或遮盖太薄,导致制件早日锈蚀。如此等等,不便一一例举。

为了使适应性强,一机多用,提高效率,确保质量,目前广泛采用喷砂除锈法和喷丸除锈法。喷砂除锈法是利用压缩空气的压力将磨料喷射到制件表面上,除去锈蚀、氧化皮及其它油污等杂物。喷砂装置的喷头可随意改变方向,管线也能适当地伸展。既可在室内喷射,也可到室外喷射,可以干喷射也可湿喷射。大至桥梁、货车,小至家庭器具都能适用。

喷丸除锈,是靠高速旋转的叶轮,将磨料(钢丸)投向制件表面除去锈蚀及一切污物,效果良好,并可去除氧化皮、型砂及旧漆层等。其中不足的是设备较复杂,方向不易变更,现场应用不太便利。但是随着改革开放引进技术的不断发展,广大科技人员创造出许多新型喷丸设备,如手提式喷丸设备、分段喷丸设备等,使用方便,生产效率高。为了便于学习和工作,将喷砂除锈和喷丸除锈两种工艺要点分别简述如下:

一、喷砂除锈

喷砂除锈分干喷砂除锈和液体喷砂除锈两种工艺方法:

(一)干喷砂除锈

干喷砂除锈是利用压缩空气的压力将砂粒以很大的速度喷射在制件表面上,将制件表面上的氧化皮、铁锈、旧漆膜、油垢等杂物除净。在喷射过程中,磨料颗粒的大小及其冲击能量的选择,由物体表面的粗糙程度和制件的厚薄程度决定,通常参照表 2-1-5 进行。冲击能量取决于磨料颗粒的重量及喷射速度,冲击效率取决于喷射角、粒子的形状、硬度及制件表面韧性等。

压缩空气必须经油水分离器过滤干净,应无油迹或水分等杂物。磨料的种类较多,如河砂、海砂、石英砂及合成砂石等。通常以石英砂为宜,因它具有坚硬的棱角,喷射到制件表面上具有较强的刮削作用。磨料的成分应基本上均匀一致,不得混有粘土、石灰质等,并应完全干燥,防止湿气对制件的影响,并且干燥的磨料具有最佳的磨削力。喷砂后的表面粗糙度对涂装层的保护性能有一定的影响。为了获得比较均匀的粗糙表面,必须按表 2-1-5 的规定筛选磨料。喷砂前制件表面如有泥土等杂物应预先清除,以免残存在难以清理的小针孔内,成为涂装层早期破坏的隐患。喷射时除执行表 2-1-5 的规定外,还应注意喷射角度、喷射距离及移动速度,一般喷射角度为 $45^{\circ} \sim 75^{\circ}$,喷射距离 0.5 米左右,以免基体材料过度磨耗或变形。

喷砂清理后的制件应在短期内,一般控制在 3~8 小时内涂装底漆或妥善保管。对

小制件可放在烘干室内,高大设施及时采用磷化液处理,以免重锈。

表 2-1-5 磨料尺寸与空气压力的关系

磨料尺寸 (毫米)	压缩空气压力 (千帕)	应用范围
1.5~2.0	290 左右	大型铸锻件
1.0~1.5	285 左右	中小型铸锻件
0.6~1.2	280 左右	有色金属件
2.5~3.5	300~400	厚度 3 毫米以上的大型制件
1.0~2.0	200~350	中等铸锻件和厚 3 毫米的制件
0.5~1.0	140~240	小型薄壁制件
<0.5	93~200	厚度 1 毫米以下铝制件

(二) 液体喷砂除锈

液体喷砂除锈,又称水力喷砂除锈,其原理与干喷砂除锈基本相似。液体喷砂是利用磨料泵和压缩空气,把磨料喷射到物体表面,达到清理铁锈、氧化皮及其它污物使制件表面达到光洁的目的。这种方法效率高,消耗磨料少,改善制件的表面光洁度,在很大程度上避免了环境污染。

为了防止液体喷砂的制件再度生锈,应在液体喷砂水中加入 1.0%~1.5% 防锈剂(磷酸三钠、碳酸钠、OP 乳化剂),使金属表面钝化,保持在短期内不生锈。

目前世界上很多工业发达国家已广泛采用液体喷砂。近年来,我国也开始重视这项新工艺,研制出适合中小型制件使用的 SS1 型液体喷砂机。液体喷砂所用磨料有:玻璃微珠抛光粉、碳化硅粉及白钢玉粉等。

SS1 型液体喷砂机,由主机、分离器、收砂器三部分组成。喷砂是在主机舱内进行,磨料泵把贮箱内的磨液送到喷枪喷射。在喷射的同时,磨液经旁路从搅拌喷嘴喷出,将磨料与水搅拌均匀,再由磨料泵送喷枪喷射,喷枪的混合腔内压力约为 0.2 兆帕左右;分离器担负反馈磨料和排除油污。磨液从主机贮箱流入分离器,油污悬浮于水面,经排油漏斗排至桶外,部分磨料通过分离器经喷嘴反馈送回主机贮箱;收砂器是供浓缩磨液、收集磨料用的,其收砂率可达 90% 以上。

二、抛丸除锈

抛丸除锈是利用高速旋转的抛丸器叶轮将磨料(钢丸)投向制件表面,依靠高速钢丸

的冲击及同制件表面的摩擦而达到除锈的目的。常用抛丸材料有硅砂、铁渣、铜渣、激冷铁丸、可锻铁丸、钢丸等。通常都使用铁丸或钢丸,颗粒直径 0.6 ~ 0.9 毫米,拉伸强度 160 ~ 180 千克/毫米²,含碳量不小于 0.65%。钢丸要保持干燥。

抛丸除锈与喷砂除锈相比具有以下优点:抛丸除锈多在密闭的抛丸装置内进行,无粉尘飞扬,改善了环境卫生,驱除矽肺病危害,提高劳动效率;抛丸除锈不需压缩空气,是借高速钢丸的冲击,从而使被清理表面起到硬化作用,增强机械强度;高速抛出的钢丸会把被清理表面冲击出密集细小凹陷,提高涂装层对基体表面的附着力。但如果被清理件太薄,很可能被冲击变形,要适当选择小铁丸或小铜丸,以免因冲击而损伤制件。

第十节 化学除锈

利用酸液与金属的化学反应,除去氧化皮和锈蚀物就叫化学除锈,俗称“酸洗”。其基本原理如下:

当酸液与金属表面的氧化皮反应时,在溶解氧化皮的同时,还透过氧化皮孔隙或裂纹等处,使基体金属表面也发生溶解,从而析出氢气。由于氢气析出时发生的压力,就将还没溶解而已发生疏松的氧化皮顶裂下来。在硫酸溶液清洗中,氧化皮脱落是以机械剥离为主。在盐酸溶液清洗中,氧化皮的脱落则以溶解为主。同时,氢气还与氧化铁起还原作用,可使不易溶于酸的氧化铁、磁性氧化铁,还原成易与酸作用的氧化亚铁,加速酸洗过程。

溶解作用。氧化皮与酸作用生成易溶的盐类溶于酸液中。其化学反应式是:



机械剥离作用,化学反应式是:



一、酸溶液除锈

(一) 酸溶液除锈方法

酸溶液除锈方法一般按工艺分类,主要有浸渍法和喷射法。

(1)浸渍法的主要设备是酸液槽,容积大小要根据生产需要决定。制造酸液槽的材料常用厚度为8~12毫米的钢板,内壁用环氧玻璃钢做衬里。为防止钢件将玻璃钢碰撞,可在玻璃钢内表面用木框保护,用作保护层的木板须用三层环氧树脂做自身保护层。

目前,有许多单位用花岗岩做酸液槽,可分段制做,然后用专用环氧胶粘接。制造费用虽略高于钢板槽,但使用寿命却比钢板槽长得多。但必须注意,使用温度不能高于75℃。

(2)喷射法除锈是由耐酸泵经酸洗器喷嘴喷射到制件表面。借酸溶液冲击的机械作用和酸溶液与氧化皮的化学反应进行除锈。喷射法除锈是化学反应和机械冲击力相互作用的结果。喷射法除锈的效率是由于运动着的液流不断更新,为去锈过程创造了有利的条件。生产证明,喷射速度在20米/秒左右时,兼有化学侵蚀和冲击作用。喷射速度达到30米/秒时,主要依靠冲击作用,而化学侵蚀居于次要地位,清除锈蚀和氧化皮的效率降低。一般情况下,喷射法去锈效率比浸渍法高1~2倍,时间缩短1/4~1/3,而且节省生产占地面积。

(二)酸溶液的配制

一般常用酸分无机酸和有机酸两大类。无机酸如硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸等;有机酸有醋酸、柠檬酸及一些低碳脂肪酸等。

浸渍法酸溶液配方及工作规范列于表2-1-6。

表2-1-6 浸渍法酸溶液配方及工艺规范

序号	配 方	清洗温度 (℃)	清洗时间 (分钟)	要点说明
1	硫酸 70~100 克 盐酸 120~160 克 食盐 250~550 克 缓蚀剂 3~6 克 水 1 升	30~65	6~60	适用于钢、铸钢制件除锈
2	盐酸 10~25 克 硝酸($d = 1.33 \sim 1.38$)115~125 克 若丁 1.5~2.5 克 水 1 升	45~60	20~65	适用于高合金钢除锈
3	铬酸酐 20% 磷酸 10% 水 70%	80~100	>3	适用于精密零件除锈(只可除轻锈)

序号	配 方	清洗温度 (℃)	清洗时间 (分钟)	要点说明
4	硫脲 20% ~ 25% 食盐 3% ~ 6% 硫脲 0.2% ~ 0.6% 水 余量	60 ~ 80	20 ~ 40	适用于铸铁清理氧化皮,若表面有型砂,可加 3% ~ 6% 的氢氟酸
5	硫酸 8 ~ 20 克 铬酸酐 140 ~ 170 克 水 1 升	75 ~ 100	3 ~ 8	适用于精密零件除锈
6	氢氟酸 5% ~ 8% 硝酸 15% ~ 20% 水 72% ~ 80%	55 ~ 80	25 ~ 40	适用于不锈钢和附有严重氧化皮铸件进行清理

(三)常用酸溶液的性质

有机酸作用缓和,残酸无严重隐患,不易重新锈蚀,且易形成缓和溶液,便于控制 pH 值,制件清洗后表面干净,又能延长酸溶液的使用期。但有机酸费用较高,化学作用力较小。所以,多用于动力设备容器的内部清理锈垢以及其它特殊要求。

无机酸作用力强,如盐酸、硫酸等,除锈速度快,原料来源广,价格低廉。缺点是浓度控制不当,即使加入添加剂,也会使金属产生过腐蚀现象。且残酸腐蚀性很强,若酸液清洗不彻底,则涂装后腐蚀仍在涂层下发展,从而在建造和使用过程中暴露出来。另外,硫酸在除锈中对金属侵蚀作用较大,且氢原子容易扩散到钢铁中,经除锈的零件表面粗糙且发黑。用磷酸除锈则没有这些缺陷,因为它能在金属表面形成一层不溶于水的磷酸盐层,可防止锈蚀作用,是以后涂装的良好基层。但磷酸价格高,应用受到一定的限制。硝酸主要用于高合金钢的除锈,常与盐酸混合用于有色金属处理。氢氟酸应用极为有限,常将其用于处理表面上带有大量型砂的铸造件。氢氟酸和硝酸混合一起多用于处理不锈钢,较其它无机酸对不锈钢作用易于控制。但氢氟酸是剧毒物。硝酸放出有毒的氮化物,也难以处理。所以,使用时,要加强防护措施,以防止人体受害。

(四)添加剂的作用机理和正确使用

这里指的添加剂主要是缓蚀剂和润湿剂两部分。在酸液除锈过程中,加入少量的缓蚀剂,可在很大程度上减慢钢铁的溶解及氢的产生,而对去除氧化皮和铁锈没有显著影响。添加少量润湿剂,可显著改善酸溶液去锈过程,缩短酸洗时间。

缓蚀剂在酸溶液中,能促进金属表面形成一层吸附膜或难溶的保护层。铁与酸接触时,可产生以下反应:

阳极区 $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

阴极区 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

由此表明,金属表面是带电的物体,缓蚀剂是极性分子,金属就会将细小而分散的缓蚀剂颗粒吸引到其表面上形成保护膜,阻止酸与铁继续作用,达到缓蚀的目的。从电化学观点上来看,新形成的保护膜,增强了在阴极的氢超电压,抑制了氢的产生,使腐蚀过程减缓,改善子氢脆和酸雾飞逸。

缓蚀剂的种类很多,最早用的缓蚀剂大多是天然有机物和无机盐,如明胶、琼脂、铬酸盐、亚硝酸盐等。随着工业发展的需要,缓蚀剂的品种也相应地增多,如若丁(二磷甲基硫脲)、硫脲、54牌缓蚀剂、“KC”、乌洛托品(六次甲基四胺)、OP-10(聚氧乙烯辛烷基酚-10)。其中硫脲应用较广。

评价缓蚀剂的好坏,主要指标是缓蚀效率,缓蚀效果随加入量的增大而提高。但加入一定量就不再提高,若加入过多时,还会降低缓蚀效率。

一般缓蚀剂的加入量为酸量的0.05%~0.5%,或3~5克/升。各种缓蚀剂在酸溶液中的缓蚀效率列于表2-1-7。

表 2-1-7 各种缓蚀剂在酸溶液中的添加量及缓蚀效率

缓蚀剂名称	添加量 克/升	缓蚀效率(%)			允许使用 温度(℃)
		H ₂ SO ₄ (10%)	HCl (10%)	H ₃ PO ₄ (10%)	
“KC”	4	60.0	—	—	60
硫脲	4	74.0	—	93.4	20
乌洛托品(六次甲基四胺)	5	70.4	89.3	—	20
乌洛托品 + AS ₂ O ₃	5 + 0.075	93.7	91.5	—	20
若丁	5	96.3	91.5	98.3	80
54牌	4	90.0	60.0	—	20

润湿剂大多是非离子型和阴离子型。润湿剂在酸溶液中具有润湿、渗透、乳化、分散、增强和去污等作用,可显著改善酸液清洗过程及缩短酸洗时间。常用的润湿剂有平平加、OP乳化剂、吐温-80、601洗涤剂。这些润湿剂在酸溶液中的使用量一般应为10~12克/升左右。

二、酸洗膏除锈

对固定建筑结构或大型制件的氧化皮和锈蚀,通常用酸洗膏进行清除。其方法是将酸洗膏涂敷在被去锈的表面上,涂敷厚度一般为2~3毫米,经过一定时间后,剥开酸洗膏小片观察若显露金属新相,则除去酸洗膏,用水将残余酸洗膏及其它污物清洗干净。被去锈和清洗的金属表面,在大气中极为活化,很容易重新锈蚀。为延迟生锈时间,保证在涂敷前不锈蚀,通常采用钝化处理。现将酸洗膏、钝化液、钝化膏三者的配方及工作条件分别简述如下:

酸洗膏	盐酸	1.20 份	草酸	0.10 份
	硫酸	5.50 份	石棉绒	4.00 份
	乌洛托品	0.15 份	黄土	7.50 份
	水	7.00 份		
钝化液	重铬酸钠	1~1.20 克	碳酸钠	2~3 克
	水	1.50 升	温度	70~80℃
	时间	3~5 分钟		
钝化膏	重铬酸钾	10 份	亚硝酸钠	3 份
	硅藻土	80 份	水	95 份

第二章 表面预处理新型设备

第一节 概 述

表面预处理设备种类繁多,发展也较快,一般应按其功能分类。如:磨光及抛光设备、喷砂机、抛丸机、滚光与刷光设备、各种除油、酸洗槽、槽液加热装置、通风装置、槽液搅拌装置、各种清洗机械等。

第二节 清洗设备

一、超声清洗设备及常见故障分析

(一)超声清洗设备

各种超声清洗设备在料研、生产中大量应用,或用于清洗试样,或用于清洗工件,或为其他表面处理工艺提供超声场。超声清洗设备示意图 2-2-1。

(二)常见故障分析及排除

超声清洗设备常见故障、故障分析及排出方法见表 2-2-1。

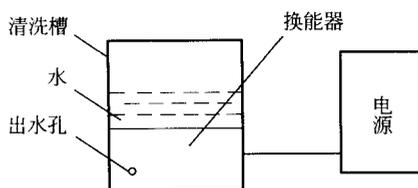


图 2-2-1 超声清洗设备示意

表 2-2-1 超声清洗设备故障分析及排除方法

序号	故障	可能原因分析	排除方法
1	油污清洗不干净	1. 换能器有问题:换能器安装不均或太少;各换能器间频率相差太大	1. 换能器安装均匀,多加换能器;调整各换能器频率差应在 0.2kHz/min 范围内
		2. 工件位置不合适:工件未放到空化层中或工件露出水面	2. 工件放出超声强振荡空化层中,工件应没入水中
		3. 工件太重,超载阻止超声直线振荡	3. 减小工件质量
		4. 清洗温度过低	4. 提高清洗温度,但不超过 40℃
2	电耗大,清洗效果差	1. 工件位置不合适:工件未放在空化层中	1. 工件放入空化层中
		2. 清洗槽太大,与超声发生器不匹配,输出功率过小	2. 调整使之匹配,1kW 发生器配 40L 洗槽;0.5kW 发生器配 20L 洗槽
		3. 换能器问题,或是换能率低,或是换能器频率与超声波发生器频率不匹配	3. 更换、采用锆钛酸铅陶瓷换能器、换能率可提高 50%~60%;调整频率使之相近,超声波选 13~14kHz
3	超声波声强降低	1. 换能器晶片老化,压电或逆压电效应减弱	1. 更换晶片
		2. 接地不良	2. 重新接地
		3. 调频开关或接触器接触不良或脱落	3. 检修、重接
		4. 超声频率降低	4. 检查高频发生器更换损坏零件
4	换能器寿命短	1. 清洗液腐蚀性 2. 换能器脱落或晶片表面银层太薄或不牢,或换能器渗水 3. 环境温度太高,湿度太大	1. 选用低腐蚀性清洗液 2. 检查换能器,更换新片,或重新安装 3. 环境温度在 10~40℃,相对湿度在 80% 以下,通风好
5	操作者感到刺痛	频率太高,声强太大	调整、检查发生器调频电路及调频开关,降至 14kHz/min 以下

二、三氯乙烯清洗设备

(一)三氯乙烯清洗机

三氯乙烯清洗机示意图 2-2-2。

(二)常见故障分析及排除

三氯乙烯清洗设备故障分析及排除见表 2-2-2。

三、机械连续清洗设备及常见故障分析

(一)机械连续清洗设备

SQX-400 II 输送带式连续清洗机结构示意图 2-2-3。

(二)常见故障分析及排除

机械连续清洗设备故障分析及排除见表 2-2-3。

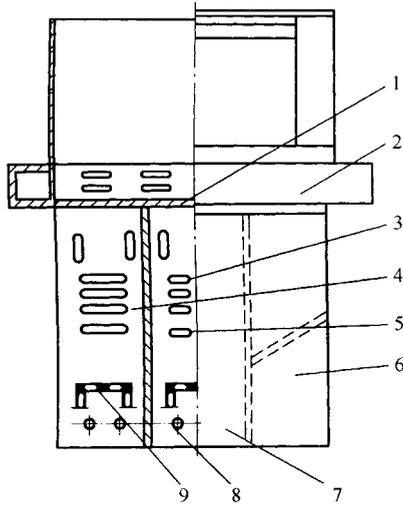


图 2-2-2 三氯乙烯清洗机

- 1—盖 2—抽风罩 3—冷却管 4—浸洗槽 5—回收槽；
6—静止槽 7—蒸汽槽 8—加热器 9—托板架

表 2-2-2 三氯乙烯清洗机故障及排除方法

序号	故障	可能原因分析	排除方法
1	工件上油污洗不干净	1. 工件位置不对 2. 冷却管问题:管少,冷却面积不够;管中水温太高,不起冷却作用;管材质量差、冷却速度慢 3. 加热后温度太低,蒸汽层太薄 4. 蒸汽槽中三氯乙烯太少	1. 蒸洗槽工件存入架应放在冷却管下部,放置工件高度应低于冷却管 2. 增加管数量,降低管中水温。用紫铜管 3. 检查加热器,升高槽液温度 4. 补加三氯乙烯
2	三氯乙烯蒸汽大量泄漏	1. 蒸汽槽加热温度过高 2. 冷却管问题:冷却面积不够;管材材质导热性差;冷却水流速低,流量少 3. 槽体异常振动 4. 槽盖破损,密封性不好	1. 检查加热器温度控制装置,令加热温度不超过 100℃ 2. 100L 左右的槽配 $\phi 10\text{mm}$ 紫铜,冷却管应不少于 7 圈(槽体尺寸:360mm × 320mm × 800mm);用紫铜管,提高供水压力,加大流速及流量 3. 检查抽风管与槽体装配是否整齐 4. 校正盖或更换,加强密封性
3	工件产生严重腐蚀	1. 工件除油后将水带入槽中,水与三氯乙烯反应生成腐蚀性极强的氯化氢	1. 工件进入蒸洗槽前必须让水流干才可进入槽中
		2. 因蒸洗槽使用后未及时加盖,水汽进入,导致氯化氢形成	2. 检查槽盖,务必严密封住,且及时加盖
		3. 冷却管漏水	3. 查管漏,修复或更换泄漏
4	泄漏	1. 槽盖不严	1. 修盖
		2. 槽壁连接焊缝有孔	2. 补焊
		3. 电加热器入口垫圈老化或破损	3. 更换垫圈
5	抽风量变小更加不排风	1. 电动机问题:转速太慢;电机卡住,皮带过紧,皮带打滑或脱落	1. 检查电机及传送皮带,调整、修复
		2. 风轮及叶轮问题:风轮轴键磨损;叶轮内有杂物	2. 换风轮轴键,清除叶轮杂物
		3. 电源保险丝断	3. 换新保险丝
		4. 进气管道法兰连接处漏气或管道破裂	3. 补焊
6	噪声大	1. 抽风机问题:叶轮变形或偏移;抽风机的电机与叶轮轴装配偏心;抽风室紧固螺栓松动;转速太高	1. 调整叶轮及电机与叶轮轴装配合理,紧固松动螺栓,调节转速
		2. 抽风室连接口对位不好	2. 校正拧紧

序号	故障	可能原因分析	排除方法
7	电加热器损坏	1. 加热器 (1) 电源输入端短路 (2) 电源与加热器断路 (3) 腐蚀泄漏 2. 蒸洗槽或浸洗槽中液体蒸发未及时补充 3. 输入电压过高	1. 检查加热器, 修复 2. 及时补加液体, 勿令加热器露出 3. 调节输入电压到额定值

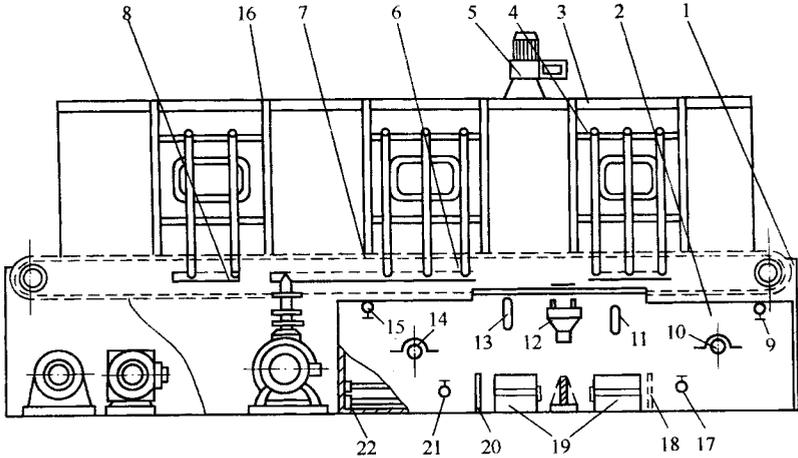


图 2-2-3 SQX-400 II 输送带式连续清洗机结构图

- 1—机身 2—清洗液加热系统 3—清洗液输送系统 4—油水分离器 5—排风系统；
 6—漂洗液输送系统 7—输送带及传动系统 8—吹干系统 9—进水阀；
 10, 14—温度计 11, 13—长形水标 12—溢流斗 15—进水阀 16—压缩空气进气口；
 17, 21—排污阀 18, 19—清污门 20—清网板 22—加热装置

表 2-2-3 机械连续清洗设备故障分析及排除

序号	故障	可能原因分析	排除方法
1	清洗效果差	1. 冲洗力不够, 高压泵压力变小	1. 检查压力泵密封圈及转动轴, 圈若坏则换, 轴若磨小则修复
		2. 输液管堵或滤网堵	2. 拆下清除堵污物
		3. 水箱液面太低, 进水太少	3. 检查水箱是否泄漏, 修复, 令水到液位面
2	工件除油不好	1. 清洗液 (1) 液中有油污, 过滤差 (2) 液温太低	1. 检查液中油污及滤网, 检查液温
		2. 喷嘴角度不适或堵塞	2. 检查喷嘴角度, 清除堵塞污物
		3. 清洗时间短	3. 加长清洗时间
		4. 工件悬挂固定性差	4. 换挂具, 应耐冲击力

第二篇 表面预处理新工艺、新技术

序号	故障	可能原因分析	排除方法
3	工件吹不洁净	1. 压缩空气压力不够 2. 喷嘴问题 (1) 堵塞或部分堵塞 (2) 喷嘴数量少,安排不适	1. 检查压缩机及输气管,调整压力到 0.4~0.6 MPa 2. 疏通喷嘴,增加喷嘴数量
4	机身漏电	1. 电源线水淋或受潮,或安装位置不适	1. 调整位置,电源线过潮湿区要套钢管,并注意接地
		2. 机身接地线不良或脱落	2. 严格检查,修复
		3. 电气元件损坏	3. 更换,修复
5	电动机不转或中途停车	1. 电源断电,保险丝断,电动机缺相; 2. 继电器不动作,由传动系统引起	1. 检查电源线接线,保险丝,电动机输入线,并修复 2. 检查传动系统并修复
6	工件在传动中被卡死	1. 工件在清洗时因冲洗力作用,不定向运动	1. 在传送线上加装固定夹具或挡板,以保证工件定向运动
		2. 选用清洗机型不当	2. 更换机型
7	喷嘴喷的效果变差、易磨损	1. 腐蚀或冲蚀,令喷嘴损伤,或乱用喷嘴造成损伤	1. 更换喷嘴,选用耐蚀材料制喷嘴
		2. 积垢:水在喷嘴边缘结垢,堵塞,令喷射变形,使冲击力下降	2. 清除积垢,清洗液用软水,或换喷嘴
8	减速器传动轴弯曲或断裂	1. 工件超载运行 2. 传送链拉得太紧或突起 3. 工件与传送链卡死 4. 传动轴设计不当或磨损	1. 减轻负荷 2. 调整链放松 3. 及时维修 4. 重新设计或换新轴

第三节 浸渍式预处理设备

浸渍式预处理设备主要包括:槽体、槽液、加热装置、通风装置、槽液搅拌装置。

一、槽体

(一)槽体分类及用途

槽体基本上由主槽和溢流槽两部分组成。主槽按结构特点可分为船形槽和矩形槽。

船形槽用于连续生产,矩形槽用于间歇生产。溢流槽的作用是控制主槽中槽液的高度,排除液面漂浮物及保证槽液循环。

槽体有铅内衬水浴加热槽、塑料槽及衬里槽。塑料槽由塑料板材(如聚乙烯等)焊制而成,有的是由塑钢复合材料制成。

图 2-2-4~图 2-4-6 为用蒸汽、电或煤气加热的磷化槽。

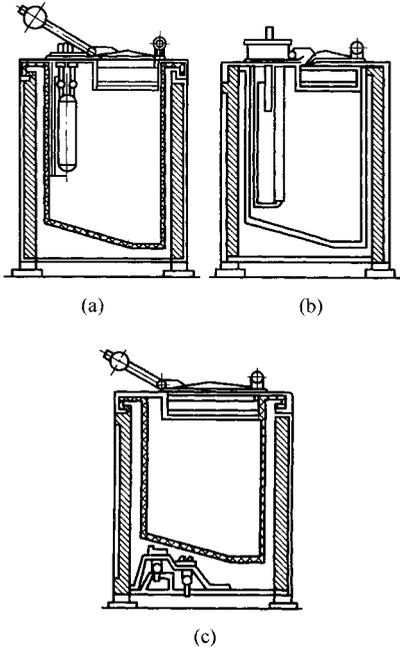


图 2-2-4 磷化槽的形式
(a)蒸汽加热 (b)电加热 (c)煤气加热

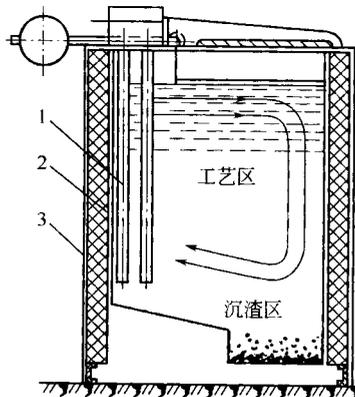


图 2-2-5 电加热磷化槽剖面图
1—浸入式加热器 2—橡胶衬里 3—保温套

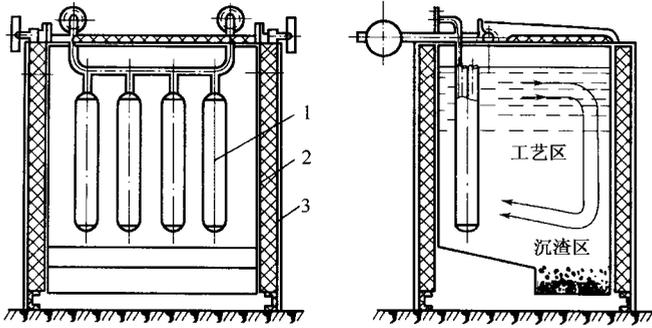


图 2-2-6 蒸汽加热磷化槽

1—浸入式加热器 2—橡胶衬里 3—保温套

(二) 塑料槽及衬里槽故障分析及对策

(一) 塑料槽及衬里槽故障分析及排除方法见表 2-2-4。

表 2-2-4 塑料槽及衬里槽故障分析及排除方法

序号	故障	可能原因分析	排除方法
1	裂纹	1. 料槽焊缝开裂(骨架太大),对接焊缝开裂 2. 骨架选料不够,壁太薄	1. 改进骨架尺寸,补焊 2. 骨架选高强度材料,并增加壁厚
1	塑料壁或塑料衬里产生“凸起”——鼓包	1. 溶液通过焊缝或其他缺陷(如裂纹)渗入夹层	1. 取出渗入液体,擦干净,重新补焊修复
		2. 槽口固定不牢或槽壁固定点太少(指衬里)	2. 重新固定好并适当增加固定点
		3. 介质温度过高,塑料变形后难复原状	3. 塑料变形要更换,并控制工作温度,不得超过塑料变形温度,例:对 PE、温度应小于 60℃
		4. 塑料槽壁厚及强度不够	4. 增加壁厚,选强度高的材料
3	渗漏	1. 焊缝问题 (1) 焊缝虚焊、跳焊 (2) 焊缝不连续、漏焊 (3) 焊缝布置不合理	1. 检查焊缝,焊好焊缝 2. 焊缝布置应避免槽弯角处(应力集中处)
		2. 骨架槽表面有尖刺破槽塑料衬里	3. 除尖刺,补焊
4	脱焊	1. 焊接时空气中有油、水或污物,焊接时未到熔接温度,未焊上,对焊方式不合理 2. 焊接时风压小,电压大,塑料焊条烧糊,成假焊	1. 压缩空气干燥,无油;焊接时温度应达 210~240℃,增加焊缝宽度或布置加强筋 2. 调节风压、电压,重新补焊

二、加热装置及加热槽

(一) 加热装置及加热槽简介

一般通过用蒸汽、电或其他热源令槽液加热到一定温度,并恒温在一定范围内。根据加热方式及热源不同,可分为三种,见表 2-2-5。

表 2-2-5 加热装置分类及特点

序号	分 类		特 点
1	蒸汽加热	直接加热	加热效率高,一般用于水洗槽加热(需用温水或热水洗工艺),不适用于除油、酸洗、磷化、氧化、钝化、活化等工艺加热,热噪声大
		间接加热	多采用蛇管式或列管式,热效率高,管路密封,防腐、除渣、除污有一定困难
2	电热管加热		一般将电热管直接插入槽液中加热,结构简单,热效率高,但电热管材质要耐槽液腐蚀,管壳上硬结垢要及时清除,以免影响加热效率
3	槽外加热		常用板式换热器,换热效率高,占地面积小,易进行化学清洗除垢

(二) 蒸汽加热槽故障及排除

蒸汽加热槽故障分析及排除见表 2-2-6。

表 2-2-6 蒸汽加热槽故障分析及排除

序号	故障	可能原因分析	排 除 方 法
1	加热慢	1. 加热管表面结垢,管内积存冷凝水 2. 阀门:进汽阀开后未全通入口减压阀失灵 3. 液下回形管面积偏小	1. 除垢,排出积存冷凝水 2. 修进气阀及减压阀 3. 增加回转次数,增大加热面积
2	管道振动噪声大	1. 管道安装固定方式不当或未固定好	1. 重新考虑固定方式或重新固定
		2. 蒸汽管加热时产生“气蚀”	2. 进汽时,先放掉冷凝水,再慢开蒸汽阀门
		3. 槽内加热管距槽底太高	3. 调低

(三) 电加热槽故障及排除

电加热槽故障分析及排除见表 2-2-7。

表 2-2-7 电加热槽故障分析及排除

序号	故障	可能原因分析	排 除 方 法
1	升温太慢	1. 加热器部分烧断,加热功率太小 2. 交流继电器、中间继电器,或保险丝不能正常工作或烧坏	1. 换新,换大功率器件

序号	故障	可能原因分析	排除方法
2	无法控温	1. 控温表失灵 2. 热电耦坏了 3. 控制线路断开 4. 中间继电器开关不灵 5. 中控转换开关接触不良	1. 修复或换新 2. 修复或换新 3. 修复 4. 修复或换新 5. 修复
3	漏电	1. 加热器问题 (1) 接地不良 (2) 液下部位击穿溶液进入管内 (3) 与槽体绝缘不好 (4) 电源接头受潮或受溶液腐蚀 2. 阳极板或镀件与槽体接触	1. (1) 重新接地 (2) 更新 (3) 加热器与槽体接触部位用石棉板或瓷接头隔开 (4) 修复 重新绝缘 2. 调整阳极或阴极导电支架位置

三、通风装置

在预处理过程中,可能产生一些有害气体或蒸汽,通过通风装置排出。浸渍式设备的通风方式一般采用顶部抽风,间歇式的中小型浸槽采用槽边抽风。

顶部通风装置在工作槽上方,通过抽风令槽中放出的有害蒸汽由上部抽出室外。

侧部抽风是从浸槽侧面抽风,强制排出有害气体。

四、槽液的搅拌装置

(一) 搅拌的作用

浸槽中通过对槽液的搅拌,令槽液的工作温度和浓度更均匀,令工件表面不断与新的槽液接触,从而加速了化学反应,缩短了工艺时间,使预处理工作更快完成。

(二) 搅拌方式

搅拌方式有循环搅拌,压缩空气搅拌,机械搅拌。循环搅拌是用液体泵使槽液不断循环而达到搅拌目的。循环搅拌系统由泵、管道及喷射管组成。一般预处理中槽液的循环量为1~5次/h。压缩空气搅拌是向槽液中直通压缩空气,槽液因压缩空气流吹动而发生相对运动,达到搅拌的目的。压缩空气搅拌系统由压缩空气分散管,管通和空压机,储气罐,空气滤清器,冷凝器组成。这里要求当槽液与空气接触时无化学变化。机械搅拌在预处理中较少采用,实施困难,仅在特殊情况下采用。

第四节 喷射式预处理设备

一、喷射式预处理设备简介

喷射式预处理设备主要结构包括:储液槽(罐)、泵、喷射系统、通风系统及外表装饰系统。根据自身结构的不同,分为单室多工序预处理设备、垂直封闭式预处理设备、通道式预处理设备三种。

中小批量生产适于用单室多工序预处理设备和垂直封闭式预处理设备。大批量生产适于用通道式预处理设备。

二、通道式预处理设备

通道式前处理设备的形状如同一个封闭隧道。根据工艺流程及参数,可将隧道分隔成若干处理区,每个处理区仅完成一道处理工序。其主要设备包括储液槽(罐)、设备壳体、喷射系统、加热装置、通风装置。

(一)储液槽(罐)

储液槽在设备壳体内,槽体材料为耐蚀材料,根据槽液性质确定。槽体有附槽,伸出设备外壳,以便补充槽液及安装液泵接口。槽体设有排渣口、挡渣板、放水管、过滤网板等。

(二)设备壳体

设备壳体一般设计成整体结构,如同一个封闭隧道。两端有门洞,便于工件进出。设备壳体要开若干视窗,供灯光照明、观察、检修用。同时还设有壁板、沥水段挡水板等设备。

(三)喷射系统

主要任务是起喷淋作用,其结构包括:泵、喷管、喷嘴等。喷射系统应能保证喷射工作连续、均匀。

(四)加热装置

与浸渍式类似。只是在工作前预热槽液时,在热交换器与主槽间设有管道通路,使预热槽液不经喷管而流回工作槽,避免不必要的热量损失,抑制除油液的起泡。

(五)通风装置

主要作用有两点:①在设备进出口抽风,防止喷射区内的槽液蒸汽扩散到车间;②抑

制或消除酸性气体的不良影响。

第五节 滚光、抛光、磨光设备

一、滚光设备

(一) 滚光设备简图

滚光设备结构示意图见图 2-2-7。

(二) 故障分析及对策

滚光设备故障分析及排除方法见表 2-2-8。

二、抛、磨、刷光设备

(一) 抛、磨光机

抛、磨光机结构简图见图 2-2-8。

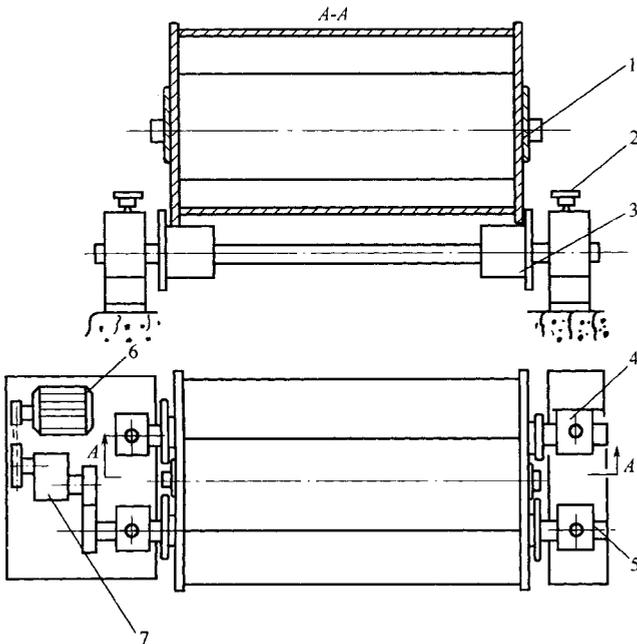


图 2-2-7 落地滚光机

1—滚筒 2—加油孔 3—支承滚轮 4—轴承机座 5—滚筒主动轴 6—电动机 7—减速器

表 2-2-8 滚光设备故障分析及排除方法

序号	故障	可能原因分析	排除方法
1	滚筒不转	1. 电源 :保险丝断	1. 换新保险丝
		2. 电动机 缺相或烧坏	2. 修复
		3. 落地式滚筒 (1) 主动轮卡死或磨损松动 (2) 在托轮上打滑	3.(1) 拆卸修好 (2) 更换托轮
		4. 啮合齿轮 : (1) 不对位 (2) 或皮带轮装配键掉或磨损	4.(1) 拆下重装对位 (2) 换新键
		5. 动力传送皮带松动	5. 调紧皮带
2	滚筒转但不灵活	1. 主轴 : (1) 滚动轴承损坏 (2) 滚动轴承润滑不好	1. (1) 换新轴承 (2) 重新加润滑油、清除污物
		2. 落地式滚筒 (1) 变形 (2) 托轮偏心 (3) 主、被动轮轴承磨损或损坏 (4) 主、被动轮轮主轴变形 (5) 主、被动托轮轴转动部位锈死	2. 修复、更换
		3. 支架式滚筒 两机架座距离太近 ,产生摩擦	3. 调整距离
3	滚筒可运转 ,但噪声大 ,跳动大	1. 滚筒 (1) 转速太快 (2) 落地式滚筒两端的接圆偏心或损坏 (3) 主轴滚动轴承缺润滑油 (4) 滚筒边数较少 ,工件撞击力过大(大型工件)	1. (1) 调节转速到 20 ~ 30r/min (2) 校正或换新 (3) 加润滑油 (4) 大型工件应用滚筒多边形 :例如八边形
		2. 电动机 :负荷过大	2. 减少负荷或换大功率电机
		3. 减速机中齿轮缺齿	3. 换新齿轮
4	滚筒易磨损变形	滚筒 (1) 筒壁太薄 ,选材不当 (2) 长度超过比例 (3) 材料强度低 ,耐磨性差 (4) 转速太高 (5) 使用的辅助液腐蚀性太大	(1) 壁厚应在 15mm 左右 ,材质刚性好 (2) 滚筒截面内切圆直径与筒全长之比为 1:(1.25 ~ 2.5) 之间 (3) 选用较高强度 ,耐磨性好的材料 (4) 降低转速到 20 ~ 30r/min (5) 所用辅助液不能是强酸性液

第二篇 表面预处理新工艺、新技术

序号	故障	可能原因分析	排除方法
5	滚筒盖松动、渗漏	1. 筒盖 (1) 变形 (2) 压紧臂变形 (3) 密封圈老化或变形 2. 紧固丝杆螺纹磨损 3. 滚筒工件进出口边缘磨损大	1. (1)(2)(3)更换 2. 更换新丝杆 3. 重新修复
6	滚筒起降不灵活或自行下滑	1. 滚筒 (1) 转动支轴承断裂或变形 (2) 转动支轴承装得太紧 (3) 定位螺栓未拧紧或断裂 (4) 上下调整弧槽磨损变形 2. 滚光工件超载	1. (1) 换新 (2) 调节合适 (3) 拧紧或更换 (4) 换新弧槽 2. 轻轻负载
7	喷油量减小	1. 喷油嘴太脏,有污物、油泥 2. 油泵漏气 3. 油过滤器损坏或积污物 4. 使用油污染、黏度大	1. 清除污物 2. 排除空气,更换室封圈或保持抽油进口不能低于油液面 3. 修过滤器或更换 4. 换干净合格的油
8	槽液或油泄漏	1. 油箱焊缝漏(砂眼) 2. 管 (1) 接头松动 (2) 老化破裂 3. 盛油槽裂纹 4. 螺纹精度低或油标连接通孔未装紧	1. 焊缝补焊 2. (1) 拧紧 (2) 更换新管 3. 修复 4. 重配螺纹或拧紧

(二) 抛、磨、刷光设备故障分析及对策

抛、磨、刷光设备故障分析及排除方法见表 2-2-9。

表 2-2-9 抛、磨、刷光设备故障分析及排除方法

序号	故障	可能原因分析	排除方法
1	开机后不久自行停车	1. 超负荷 2. 电源:保险丝断或继电器断相 3. 电动机问题 4. 皮带断或滑脱	1. 查皮带太紧否?传动轴卡死否 2. 查保险丝及继电器是否缺相,修复 3. 查电机各相及导电状况 4. 换皮带或重装
2	开机后主轴不转	1. 电机或电路保险丝断否? 热继电器或电机出问题 2. 三角传送带松动	1. 查保险丝,热继电器及电机接线 2. 重新装调合适

序号	故障	可能原因分析	排除方法
3	主轴转速变慢	1. 皮带轮与传动轮打滑 2. 传送皮带过紧 3. 电路或电机问题	1. 换新三角带或上皮带蜡 2. 调节合适 3. 检查电路、电机
4	开机后保险丝烧断	1. 电路短路 2. 负荷太大或保险丝太细 3. 电动机或线圈绝缘不好 4. 各相之间和对地电阻太小	1. 查电路 2. 减负荷或换保险丝 3. 检查绝缘状况,修复 4. 检查,绝缘电阻应不小于 0.2 MΩ
5	主轴轴向跳动或径向跳动	1. 轴承 (1)内外圈配合过松 (2)轴承座未紧固 (3)磨损 2. 主轴 (1)磨损或变形 (2)不同心	1. (1)调合适 (2)紧固好 (3)换新 2. 更换
6	震动大,噪声大	1. 风机主轴转速太高	1. 调转速在额定极限(2000 ± 120r/min)内
		2. 底脚螺栓或其他部位螺栓紧固不好	2. 拧紧各联接螺栓
		3. 工作轮偏心	3. 校正 除去偏心
		4. 同一车间装机过多,无消音措施	4. 控制设备数量,加消音设置
		5. 风泵叶轮不平衡或松动	5. 调平衡并紧固
		6. 主机座材质轻或减震动能差	6. 主机座应用铸铁
7	轴承温升过高	1. 轴承 (1)缺油或油黏度大 (2)内、外圈配合过紧 (3)磨损 (4)润滑油质量差	1. (1)加合格润滑油 (2)调合适配合 (3)更换新轴承 (4)换合格油
		2. 轴与滚动轴承安装歪斜,左右两轴承不同心	2. 重新装,修复,校正
8	空载正常,加负荷后有噪声	1. 主轴轴承损坏 2. 电动机轴承磨损	1. 更换 2. 更换

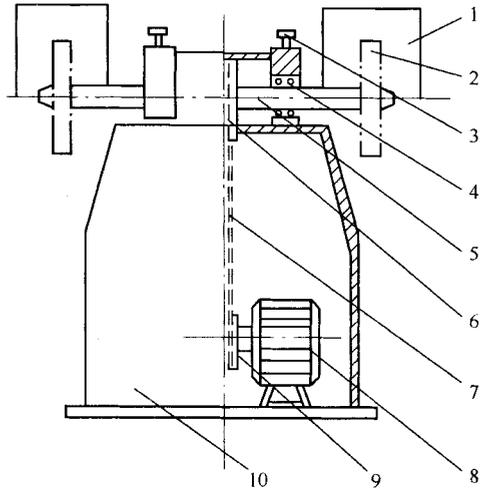


图 2-2-8 抛、磨光机

1—挡尘罩 2—工作轮 3—加油孔 4—轴承 5—工作主轴；
6—从动皮带轮 7—传动皮带 8—电动机 9—主动皮带轮 10—机体

第三章 表面清洗新工艺、新技术

第一节 电镀前的预处理清洗

电镀预处理清洗的标准,为了在金属表面上得到附着良好的镀层需经历下列四个预处理阶段。

一、清洗阶段划分

(一) 预洗

目的是把金属表面存在的大量油污基本去除。一般先用研磨清洗方法把硬的油污清除,然后再用溶剂浸泡/蒸气脱脂等方法清洗。在蒸气脱脂清洗时常用四氯乙烯、三氯乙烯等有机溶剂。

(二) 中间清洗

目的是将预备清洗中残留的污垢去除。通常采用碱洗脱脂,包括浸泡清洗和喷射清洗等方法。碱洗液的温度要根据实际需要进行调节。一般而言,温度越高,脱脂效果越好,脱脂速度越快。为了缩短碱洗时间,提高碱洗效果,在浸泡时可采用空气搅拌、机械搅拌、超声波发生器搅拌等将待清洗材料在碱洗液中流动或碱洗液在待清洗材料上循环流动等搅拌方式。一般应根据污垢的成分及待清洗的材料选择碱洗液,锌、铝、黄铜等不能使用氢氧化钠强碱,而要选用显弱碱性的盐。钢铁等耐碱性材料则可使用强碱性清洗液。在使用硬水配制的酸碱洗液时,应加入络合剂。

(三)最终电解清洗

目的是清除极少量碱洗后残留的固状附着物、油污及其他干态污垢。

(四)酸处理与表面修整

酸处理是为了去除在金属表面的氧化物或油垢以免其影响电镀层的密实程度。一般采用浸泡清洗和阴极电解清洗的方法。常用的酸有硫酸、盐酸、氢氟酸、磷酸等。电解清洗时用清洗液一般是酸溶液。表面修整是将金属材料表面钝化膜去除,即是对金属表面状态的修整。

二、碳钢的预处理

程序:预洗→阳极电解情况→冷水冲洗→酸洗→冷水冲洗→阳极电解清洗→冷水冲洗→酸浸→冷水冲洗

(一)预洗

电镀前碳钢表面附着大量的油脂或其他污垢时,可用乳化清洗、溶剂清洗或碱洗中的一种。

(二)阳极电解清洗

在 30~50g/L 的碳酸钠和 30g/L 氢氧化钠的水溶液中,以工作电极为阳极,在 90~100℃下、电流密度 5~10A/dm²、6V 的条件下电解 1~2min。

(三)冷水冲洗

用冷水冲洗 10~15s。

(四)酸洗

室温下浸泡在 25%~80%(体积分数)的盐酸中。

(五)酸浸

室温下泡在 4%~10%(体积分数)的硫酸中 5~15s。

低碳钢的预处理,在 ASTM B183-49 中有详细规定。当在高碳钢表面出现因酸洗过度而产生的粉状物时,可在 45g/L 的氰化钠溶液中除去。如生成大量粉状物时,可在常温下,用氰化钠溶液以 1.5~2A/dm² 进行 30~60s 的阳极处理除去。再者,为提高附着力,有时使用 250~1000g/L 的硫酸溶液,在低于 25℃ 的温度中,以 15A/dm² 的电流密度,做 1min 以内的处理。这就是最后的阳极侵蚀处理。高碳钢的预处理在 ASTM B242-54 中有详细规定。

三、不锈钢的预处理

程序:预洗和水洗→电解清洗和水洗→活化和水洗

(一) 预洗和水洗

通常采用乳化清洗或碱洗。

(二) 电解清洗和水洗

用碱液电解清洗,或用 56°Bé 硫酸(69% 硫酸占 2.5 份,水占 7.5 份)与硼酸饱和溶液进行电解侵蚀。它在室温下以铅或铅合金做阴极。

(三) 活化和水洗

活化的方法有以下几种。

① 硫酸 1.0% ,盐酸 0.1% ,在常温下浸渍 30s。

② 在盐酸或 5% ~ 50% 的硫酸中,常温,以 $0.5 \sim 2.5 \text{ A/dm}^2$ 电流密度,阴极电解 1 ~ 5min。

③ 在氢氧化镍 30 ~ 300g/L,盐酸 15 ~ 150g/L 中,以镍做阳极,常温, $0.5 \sim 10 \text{ A/dm}^2$, 阴极电解 0.5 ~ 5min。

水洗用水的 pH 值应保持在 2.5 ~ 3.5 之间。处理不锈钢时,在 ASTM B254 - 53 中有详细规定。

四、已抛光的铜与铜合金的预处理

程序:预洗 → 水洗 → 阳极电解清洗 → 水洗 → 酸洗 → 氰化钠溶液浸渍 → 水洗

(一) 预洗

可用三氯乙烯蒸气清洗、溶剂清洗或碱洗中任何一种。

(二) 阳极电解清洗

电解清洗使用的洗涤液的组成如下。

组 成	质量分数/%	组 成	质量分数/%
无水碳酸钠	40 ~ 50	表面活性剂	1
氢氧化钠	10 ~ 25	合计	100
磷酸钠	25 ~ 40		

将上述组成的洗涤液配成 30 ~ 40g/L 的水溶液,在 60 ~ 70°C 的温度、 $1 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ 的电流密度下,阳极电解 5 ~ 10s。

(三) 酸洗

用 5% ~ 10% 的硫酸溶液或 10% ~ 20% 的盐酸溶液。

(四) 氰化钠溶液浸渍

室温下浸渍在 5 ~ 45g/L 的氰化钠水溶液中。

五、锌铸件的预处理

程序 预洗→电解清洗→水洗→弱酸处理

(一) 预洗

当电镀前铸件表面附着大量油脂或其他污垢时可按下列方法预洗。

1. 溶剂清洗

将工件浸入汽油、煤油、三氯乙烯、四氯乙烯等溶剂中,或是在这些溶剂的乳液中浸洗。

2. 碱洗

这种铸件镀前表面活性很强,需注意洗涤液的温度、pH 值和浸渍时间。一般采用表 2-3-1 中所列的组成。

表 2-3-1 洗涤液组成示例

项 目	A	B
正硅酸钠(g/L)	20~30	—
无水碳酸钠(g/L)	20~30	20~30
氢氧化钠(g/L)	1~10	—
十二水合磷酸钠(g/L)	—	10~20
表面活性剂	适量	适量
温度/℃	50~60	50~60

(二) 电解清洗

电解清洗是作为预洗的精加工脱脂法使用的,要注意净化脱脂液。电解清洗一般有阴极法与阳极法两种。

1. 阴极电解清洗

被洗件作阴极,铁槽或铁板作阳极,电流密度约 5~10A/dm²,电解 20~60s。清洗液采用类似表 2-3-2 的组成。

表 2-3-2 阴极电解清洗液组成示例

项 目	A	B
正硅酸钠(g/L)	20~30	—
无水碳酸钠(g/L)	0~10	0~20
氢氧化钠(g/L)	0~5	0~5
十二水合磷酸钠(g/L)	—	20~30

项 目	A	B
表面活性剂	适量	适量
温度/°C	40 ~ 70	40 ~ 70

2. 阳极电解清洗

以被洗件作阳极,铁槽或铁板作阴极,比起阴极法来,此法一般电流密度低、时间短。其清洗液组成如表 2-3-3 所示。处理条件为电流密度约 $5\text{A}/\text{dm}^2$,电解 $3 \sim 30\text{s}$ 。

表 2-3-3 阳极电解清洗液组成示例

项 目	A	B
正硅酸钠(g/L)	10 ~ 20	—
无水碳酸钠(g/L)	0 ~ 20	0 ~ 10
十二水合磷酸钠(g/L)	—	10 ~ 30
表面活性剂	适量	适量
温度/°C	30 ~ 50	30 ~ 50

(三)水洗

铸件的化学活性强,且多数形状复杂,水洗效果差,需特别注意。

(四)弱酸处理

对电解清洗后的工件作弱酸处理,用电镀除去有害氧化膜等。由于铸件活性强,须严密控制处理时间与浓度,最好尽可能采用大容量的处理方法。

1. 清洗液组成

一般采用 $1\% \sim 3\%$ (质量分数) 的盐酸、硫酸、氢氟酸、乙酸或氨基磺酸等稀酸。也有在清洗液中加入适量上述的盐类。在处理过程中会发生毛坯材料被溶解或带入预处理液,为此,应不时作化学分析和适当补充酸,最好根据使用程度定期更换清洗液。

2. 处理条件

一般在常温下浸 $1 \sim 10\text{s}$ 后立即进行仔细水洗。此毛坯材料,由于其化学性能、形状与表面状态等原因,即使处理条件相同,效果也不尽一致。若能确定各品种的标准处理条件,则易于实现机械化连续作业。

处理时间的长短,要根据铸件表面的颜色形状,产生气体的状况而定。也有颜色异常,气体发生不均的现象。对这类坯料就不能进行正常的电镀。

六、铝的预处理法

铝的预处理法有锌置换法(锌酸盐法)、锌镍置换法、阳极氧化法、镀锌或镀黄铜法、

化学镀法等。所有这些方法对合金没有一种能完全不发生镀膜气泡的,但其中锌酸盐法操作简单、费用低廉,从而被广泛地采用,而且次品率较低的也是这种方法。现将铝的各种预处理方法及电解液组成列如下。

(一) 锌酸盐法

处理液组成:

氢氧化钠	500g/L	氯化铁	2g/L
氧化锌	100g/L	常温	30s ~ 2min
酒石酸钾钠	10g/L		

程序:脱脂、水洗→酸洗、水洗→锌酸盐处理、水洗→镀铜

最好按脱脂、水洗、酸洗、水洗反复进行两次的双重法。

(二) 阳极氧化法

处理液组成:

磷酸	25% ~ 30%	时间	5 ~ 10min
电压	30 ~ 50V	液温	20 ~ 25℃

程序:脱脂、水洗→在氢氧化钠 5% 的水溶液中浸渍 10 ~ 15s,或是酸洗、水洗→

阳极氧化处理、水洗→电镀

(三) 镀锌法

处理液组成:

氯化锌	0.5g/L	电流密度	0.5 ~ 1.0A/dm ²
氰化钠	0.5g/L	常温	5 ~ 15min
氢氧化钠	10g/L		

程序:脱脂、水洗→酸洗、水洗→碱中和、水洗→镀锌→水洗

(四) 镀黄铜法

处理液组成:

乙酸铜	12g/L	酸式亚硫酸钠	12g/L
氯化锌	12g/L	电流	1.0A/dm ²
氰化钠	30g/L	常温	5 ~ 15min
碳酸钠	9g/L		

程序:脱脂、水洗→酸洗、水洗→碱中和、水洗→镀黄铜→水洗

(五) 锌钼置换膜法

处理液组成:

硫酸镍(主要组分)	强碱性处理液
硫酸锌(主要组分)	常温 30s ~ 20min

程序 :脱脂、水洗→酸洗、水洗→处理液浸渍、水洗→电镀
以重复两次酸洗、水洗 ;处理液浸渍、水洗程序的双重处理为宜。

七、钼的预处理

已研究出各种方法 ,最有代表性的有下述方法。

1. 用通常方法脱脂 ,脱脂法为溶剂脱脂或电解除脂法。
2. 水洗后 ,用硫酸与磷酸 1:1 的混合酸 ,用 电流密度 $10 \sim 15 \text{A}/\text{dm}^2$ 进行阳极电解。
3. 充分水洗后 ,在 15% 盐酸、15% 硫酸、10% 水的溶液中浸渍 $2 \sim 3 \text{min}$,再水洗 ;或在 20% ~ 40% 的氢氧化钾槽中 ,用 电流密度为 $1 \text{A}/\text{dm}^2$ 、电解浸蚀 1min ;这时阴极采用碳或钢。
4. 在 $60 \text{g}/\text{L}$ 铬酸或镀铬电解液中静止浸渍 $20 \sim 30 \text{s}$ 。
5. 在 $50 \sim 80 \text{A}/\text{dm}^2$ 、 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ 的条件下 ,于上述镀铬电解液中触击电镀(即大电流快速电镀) $1 \sim 3 \text{min}$ 。
6. 水洗后浸渍在 75% 乙酸和 25% 硝酸的混合酸中以 $5 \sim 7 \text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度进行阳极电解 ,直至在铬镀层上生成黑褐色的均匀保护膜。
7. 充分水洗后触击镀镍。
8. 最后按要求电镀。

八、镁的预处理

与铝的电镀一样 ,通常采用锌置换法。

程序 :脱脂→活化处理→锌置换处理→电镀

(一)采用溶剂脱脂或用下述碱性电解除脂剂脱脂

碳酸钠	25g/L
氢氧化钠	10 ~ 12g/L

在 6V 电压、 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 温度下 ,浸渍 $2 \sim 5 \text{min}$,然后水洗。

(二)活化处理

磷酸(85%)	200ml/L
酸式氟化铵、酸式氟化钠或酸式氟化钾	100g/L

在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 温度下 ,浸渍 $30 \sim 60 \text{s}$,迅速水洗。

(三)锌置换处理

在温度 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 温度下 ,在下列锌液中浸渍 $3 \sim 5 \text{min}$ 后迅速水洗。

硫酸锌	30g/L	氟化钾或氟化钠	10 ~ 15g/L
-----	-------	---------	------------

焦磷酸钠 120g/L 碳酸钠 5g/L

用碳酸钠调整 pH 值在 9.6 ~ 10.5 之间。

(四) 镀铜

电镀液 pH 值最好是 9.6 ~ 10.5。

九、钛的预处理

1. 普通的碱法脱脂(煮沸时用阴极电解)。

2. 水洗。

3. 在氢氟酸或含氢氟酸盐的 10% ~ 20% 硫酸中浸渍 2 ~ 5min, 直至表面均匀地产生气体为止。

4. 水洗后刷洗在表面生成的粉状物, 如不宜刷洗可采用其他机械方法清除。

5. 水洗后立即电镀。

十、钢的预处理

由于钢的性质和铝相似, 因此电镀前的预处理虽然有采用锌置换的处理方法, 但因废品率较高, 所以这里列举利用镀锌生成中间层的方法。

1. 在 96% 的碳酸钠、4% 硝酸钠、500℃ 的熔融盐中浸渍 5 ~ 10min, 进行脱脂。

2. 冷却至 100℃ 左右进行水洗。

3. 在 20% 硝酸、1% ~ 3% 氢氟酸和 79% ~ 77% 水溶液中浸渍 4 ~ 5min 后充分水洗。

4. 用下列电解液镀锌

氯化锌 100g 乙二醇 800ml
氢氟酸 100ml

电流密度 1A/dm²、电压 5 ~ 7V、碳阳极、在常温下镀锌 5 ~ 10min。

5. 充分水洗后镀铜。

十一、铍的预处理

1. 利用正硅酸钠等弱碱进行碱脱脂。

2. 水洗后浸渍在 10% ~ 20% 的硝酸中。

3. 水洗后形成锌置换膜, 这种场合所用处理液组成与镁预处理液同。

4. 前面②、③项操作重复两次。

5. 水洗后进行低碱度镀铜, pH 值以 10 ~ 11 为宜。

十二、硅的预处理

硅是一种半导体,有用硅作坯料进行电镀的。电镀加工的要点在于坯料的侵蚀,这种侵蚀主要采用化学方法。其工序如下。

1. 碱液浸渍脱脂。
2. 水洗。
3. 温水洗。
4. 第一次侵蚀。

70% 硝酸	44%	水	38%
氢氟酸	18%		

5. 水洗。
6. 第二次侵蚀,在 48% 的氢氟酸中浸渍 10s。
7. 水洗。
8. 无电解镍(碱型)详见 US Patent 371325 和英国专利 976656。

十三、钽的预处理

钽的预处理工序如下。

1. 碱脱脂。
2. 10% 氢氟酸水溶液、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度下进行阳极清洗。
3. 用 2% 的酸或碱液进行阴极处理。
4. 镀镍, pH 值 4~5, 电流密度 $0.5\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 、30s~1min。
5. 镀银。

十四、锆的预处理

锆的预处理工序如下。

1. 在 50%(体积分数)的氢氟酸和 $2.7\text{g}/\text{L}$ 的氯金酸混合液中,以锆作阳极,在 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度下处理。
2. 用氰化金电镀,在 $0.4\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度下镀金 30s。
3. 干燥、在氢气流中 400°C 加热 30s。

十五、钨的预处理

钨预处理一般程序如下。

1. 在 90g/L 的氢氧化钾电镀液中 ,用常温、 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度 ,阳极电侵蚀 2 ~ 5min。
2. 水洗。
3. 在 200g/L 硫酸钴、80g/L 硫酸、电流密度 $7.5 \sim 30\text{A}/\text{dm}^2$ 的条件下进行触击电镀。

另外 ,有的场合建议采用下列工序。

①在 10%的氢氧化钾电镀液中 ,以 $1.3\text{A}/\text{dm}^2$ 进行阳极活化 2 ~ 5min ,直到显出结晶粒为止。

②用 200g/L 硫酸钴和 90ml/L 硫酸的电解液 ,用 $3 \sim 13\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度 ,在室温下 ,以钴做阳极触击电镀 1 ~ 6min。采用钴阳极进行侵蚀 ,是为了防止因不溶性阳极而引起钴的氧化。一般不加氯化物。

十六、银的预处理

银的预处理需要在电镀前将表面洗净与活化 ,尤其是在镀铈层厚时 ,最好先电解侵蚀或化学侵蚀。E. A. Parker 的预处理方法如下。

阴极脱脂 → 水洗 → 阳极侵蚀(11% KCN、 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 、1min、常温浸渍) → 水洗 → 5% 硫酸洗涤 → 镀铈

十七、铀的预处理

通常的方法是 ,脱脂后在 10% 草酸、1% ~ 5% 甘油、1% ~ 5% 盐酸、88% ~ 90% 的水溶液中 ,以 $6 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度、20 ~ 50℃ 温度下 ,阳极电解 2 ~ 5min。充分水洗后电镀。

第二节 涂漆前预处理清洗

一、钢铁涂漆前预处理标准工序

(一)浸渍法(磷酸锌系或磷酸铁系)

1. 脱脂 → 水洗 → 除锈 → 水洗 → 表面修整 → 成膜 → 水洗 → 后处理 → 干燥

2. 脱脂→水洗→成膜→水洗→后处理→干燥

(二) 喷雾法

1. 磷酸锌系

(1) 乳液脱脂→热水洗→成膜→水洗→后处理→纯水洗

(2) 乳液脱脂→热水洗→成膜→水洗→纯水洗

(3) 碱脱脂→热水洗→成膜→水洗

(4) 碱脱脂→热水洗→水洗→表面修整→成膜→水洗→纯水洗

2. 磷酸铁系

(1) 乳液脱脂→热水洗→成膜→水洗→后处理

(2) 碱脱脂→热水洗→水洗→成膜→水洗→后处理

(3) 成膜(同时脱脂)→成膜→水洗→后处理

(4) 成膜(同时脱脂)→成膜→成膜→水洗→后处理

生成磷酸盐保护膜的预处理清洗,从结晶性来看,溶剂法洗涤虽可生成最致密的保护膜,但由于操作上的问题,一直使用乳液洗涤剂的喷雾,它具有和溶剂洗涤同样的效果。但是,对重质油、乳液脱脂剂的脱脂能力稍微弱些,因而使用碱脱脂剂,并配以活性钛,就能同时达到脱脂和生成致密保护膜的目的。此外,在酸洗后的钢板表面上,生成磷酸盐的保护膜,它比起只进行脱脂的保护膜来,结晶颗粒粗,防锈能力与涂料附着力也低。不同种类碱脱脂剂所产生的保护膜质量与外观变化如表 2-3-4 所示。各种预处理清洗的保护膜单位质量对比如表 2-3-5 所示。脱脂剂种类与磷酸锌保护膜质量变化见表 2-3-6。

表 2-3-4 碱液浸渍后保护膜成膜时间、保护膜质量及外观

碱液种类	2% ,60℃ ,10min		3% ,170℃ ,30min		外 观
	成膜时间/s	保护膜质量 (g/m^2)	成膜时间/s	保护膜质量 (g/m^2)	
NaOH	180	8.0	150	7.3	×
KOH	150	7.6	120	6.7	×
Na ₂ CO ₃	180	8.7	120	5.6	△
NaHCO ₃	120	4.9			×
Na ₄ SiO ₄	120	7.3	90	5.3	○
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	120	3.5	120	4.0	○
Na ₂ HPO ₄	90	5.3	120	5.0	○

第二篇 表面预处理新工艺、新技术

碱液种类	2% ,60℃ ,10min		3% ,170℃ ,30min		外观
	成膜时间/s	保护膜质量 (g/m ²)	成膜时间/s	保护膜质量 (g/m ²)	
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	180	5.8	150	5.7	△
Na ₄ P ₂ O ₇	120	4.6	180	6.1	×
Na ₅ P ₃ O ₁₀	150	6.4	120	5.9	△

注：○表示优；△表示良；×表示差。

表 2-3-5 各种预处理清洗的保护膜单位质量对比

预处理清洗	保护膜单位质量(g/m ²)	生成时间/min
浸渍		
溶剂脱脂	2.5	1.5
碱脱脂	3.7	3.0
硫酸洗涤	7.0	6.0
酸洗 - 碱钛胶体	3.6	3.0
酸洗 - 草酸	3.4	3.0
喷雾		
乳液脱脂	2.1	2.5
碱液脱脂	3.8	2.5
碱 - 碱钛胶体	2.6	2.5

表 2-3-6 脱脂剂种类与磷酸锌保护膜质量变化

	脱脂剂种类	条件	保护膜条件	保护膜质量 (g/m ²)
A	正硅酸钠 63%	2%水溶液 60℃ 10min	Zr(H ₂ PO ₄) ₂ 58℃	5.7
	三磷酸钠 30%		Zr(NO ₃) ₂ 5min	
	表面活性剂 7%		NO ₂ 型处理剂	
B	偏硅酸钠 63%	2%水溶液 60℃ 10min	Zr(H ₂ PO ₄) ₂ 58℃	5.6
	三磷酸钠 30%		Zr(NO ₃) ₂ 5min	
	表面活性剂 7%		NO ₂ 型处理剂	
C	偏硅酸钠 70%	2%水溶液 60℃ 10min	Zr(H ₂ PO ₄) ₂ 58℃	4.8
	三磷酸钠 10%		Zr(NO ₃) ₂ 5min	
	三聚磷酸 10%		NO ₂ 型处理剂	
	表面活性剂 10%			
D	碳酸氢钠 35%	2%水溶液 60℃ 2min	Zr(H ₂ PO ₄) ₂ 58℃	4.2
	三聚磷酸钠 20%		Zr(NO ₃) ₂ 5min	
	三磷酸钠 35%		NO ₂ 型处理剂	
	表面活性剂 10%			

	脱脂剂种类	条 件	保护膜条件	保护膜质量 (g/m^2)
E	和 B 大致相同	2% 水溶液 60℃ 2min	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 55℃ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 喷雾 5min NO_2 型处理剂	4.4
E	和 D 大致相同	2% 水溶液 60℃ 2min	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 55℃ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 喷雾 5min NO_2 型处理剂	3.9
G	乳液型	1% 水溶液 60℃ 2min	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 55℃ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 喷雾 5min NO_2 型处理剂	3.1

处理磷酸盐保护膜的脱脂剂尽可能使用弱碱类。以 pH 值小于 10.0 的碱为宜,但其洗涤能力低。用 pH 值大于 10.0 的碱类处理钢铁表面时,虽也与温度有关,但钢铁表面会受到侵蚀,其结果是使后来生成的磷酸盐保护膜结晶粗糙。为控制这种侵蚀现象的发生,加入缓蚀剂或加入在碱金属磷酸盐内均匀混入胶状氢氧化钛的物质予以调整。缓蚀剂一般从氧化剂中选择。

除锈的方法通常是酸洗,主要是用硫酸或盐酸。在美国倾向用磷酸。铸件酸洗一般用磷酸。酸洗用硫酸,常温时浓度为 80~120g/L,加热到 60~80℃时,30~50g/L 为标准浓度。盐酸洗涤也叫“白洗”,盐酸洗后的表面比硫酸洗涤干净。一般是用 120~150g/L 的浓度,在常温下进行。磷酸价格比较高,只限于特殊情况下使用,标准浓度为 150~200g/L,轻度生锈时用常温,严重生锈时控制在 50℃左右。但磷酸洗涤后生成磷酸盐保护膜时还存在问题。

二、铝涂漆前预处理的标准工序

1. 脱脂→水洗→浸渍→水洗→清除粉状物→水洗→成膜→水洗(全部浸渍)→干燥
2. 脱脂与侵蚀→水洗→清除粉状物→水洗→成膜→水洗(全部浸渍)→干燥
3. 脱脂与侵蚀→水洗→清除粉状物→水洗→成膜→水洗(全部喷雾)→干燥
4. 脱脂→水洗→成膜→水洗(全部喷雾)→干燥

附着在铝与铝合金制品上的油脂一般很少,若单纯为了脱脂,用氢氧化钠溶液处理,

会产生氢气,能够达到充分脱脂的目的。但铝制品的碱处理,由于同时起着清除表面自然生成的氧化膜和梨皮面加工等作用,故需加入葡萄糖酸钠之类的螯合剂。而且铝易受碱的腐蚀,故需加入缓蚀剂。虽然一般使用偏硅酸钠作为缓蚀剂,但它对以后的酸侵蚀与阳极氧化膜处理等工序则是个障碍,这是因为在铝表面上会不均匀地析出惰性硅酸来,使以后工序的化学反应不稳定。这种场合最好以磷酸三钠为主体。同时为了减少铝表面的碱腐蚀,pH值最好控制在11.0~11.7。

含硅酸钠的洗涤剂脱脂能力强,是一种优秀的洗涤剂。在铝阳极氧化操作管理中,英国标准规格DTD910C规定下述配方的洗涤剂不会腐蚀铝表面。即以37~50g/L的浓度,90℃,使用3:0.5比例的磷酸三钠与偏硅酸钠混合物。不过由于容易生成硅酸膜,使用时应十分注意。当脱脂剂含有硅酸钠时,在1%以上的脱脂剂水溶液里加入硫酸使呈酸性,大约放置10min后即生成白色不规则的不溶解物,从而能够鉴别。

侵蚀有酸侵蚀和碱侵蚀,而作为涂漆前预处理的侵蚀,通常使用酸侵蚀。但用喷雾法时,由于设备原因而使用碱侵蚀。作为铝的涂漆,使用最普通的热固性丙烯酸涂料时,建议使用酸性侵蚀剂。

一般使用酸性侵蚀剂时很少生成粉状物,但是那些含杂质多的铸件,生成粉状物的现象较为严重,必须有清除粉状物这一道工序,有时还需要同时用刷子清洗。粉状物清除剂一般是使用20%的硝酸水溶液,大约浸渍1min可达到清除的目的。而铬酸系粉状物清除剂,由于其性能优异,只要解决其废液处理的问题,还是采用铬酸系清除剂为好。

硅铝明合金铸件经碱脱脂后,最好在常温下浸渍在氟硅酸盐中(H_2SiF_6 浓度达50%~100%)。在清除铝铸件表面较硬的氧化膜时,可用浓度为300g/L的硝酸和浓度为50g/L的氢氟酸混合酸处理。这时会产生黄褐色的 NO_2 气,需设置排气装置。

三、锌涂漆前预处理标准工序

1. 卷材:脱脂→水洗→反射光亮处理→表面修整→成膜处理→水洗→后处理→干燥
2. 板材:脱脂→水洗→盐酸处理→水洗→表面修整→成膜处理→水洗→后处理→干燥
3. 铸件:脱脂→水洗→成膜处理→水洗→干燥

清除附着在热镀锌制品上两次生成的油脂,使用碱性洗涤剂时,最好使用弱碱类,例如磷酸三钠、焦磷酸四钠等。若使用强碱,虽与处理时的温度、时间有关,但一般由于锌的溶解损耗大,将降低其耐腐蚀性。带有磷酸盐薄膜的防锈板与可逆式钢板之类的脱

脂,应避免碱洗,而选用乳液清洗或溶剂蒸气清洗为宜。

为清除热镀锌制品的白锈(碱式氢氧化锌与碱式碳酸锌),可在浓度约 10g/L 的稀盐酸或约 20g/L 的焦磷酸二氢钠液体中短时间浸渍。

镀锌时一般要用白锈处理(铬酸处理),但它对于成膜处理工序将是个障碍。清除此类铬酸盐薄膜,上述浸渍处理也是有效的。

在生产热镀锌板的有色带钢生产线里,一直采用浸渍在大约 3% 盐酸中或采用喷雾方法。但磷酸锌类的成膜处理不够彻底,后来改用商品化的胶质钛作表面修整,以达到改善保护膜结晶的目的。

但有色镀锌铁皮要求更高的加工适应性,在热镀锌板的制造过程中不做临时防锈的铬酸处理,以有助于生成保护膜。预处理工序是使用碱金属磷酸盐中掺有胶质钛的洗涤剂,使保护膜薄而致密,或是使用金刚砂或刚玉粒子黏附在树脂上的反射光亮处理法,用湿法磨净表面,使生成保护膜,其效果大为提高。

为了除去锌铸件表面的硬氧化膜,在后面的涂漆处理工序中,只需用盐酸或硝酸就足以清除氧化膜。

四、铜和铜合金的预处理,一般采用下列工序

脱脂→水洗→酸洗→水洗→中和→水洗→成膜→水洗

脱脂剂尽可能在 50~60℃ 以下的低温使用,而且不使金属过度溶解为最佳。如长期使用,多少会积累一些铜离子,因此处理液除脱脂剂、表面活性剂、金属离子阻聚剂以外,如有可能最好一并使用可加速金属氧化物溶解的氰化物、葡萄糖酸盐、丁二酸、柠檬酸、乙酸等盐类,以增加清洗效果。

除锈剂可单独使用盐酸、硫酸、硝酸等,或使用它们的混合液,但是一般多采用如下组成的混合液(硫酸 700、硝酸 300、盐酸 10~15、水 600(体积比))。

使用 5%~10% 盐酸时,再加入 0.5%~1% 的硫酸铁,在常温下浸渍 20~30s。用 10% 的硫酸,常温,有时与 0.5%~1% 的无水铬酸同时使用,清洗后表面洁净。用 5% 左右硝酸,在常温下浸渍。

酸洗时原则上浸渍时间要短,时间一长会重新发生铜离子黏附现象,影响生成保护膜时的外观。酸洗后中和工序对成膜处理以及对采用着色法都很重要。一般最好在中等温度下进行纯碱处理。若浸渍在 1%~5% 的氰化钠溶液中,实际上是对成膜处理做有益的表面修整。但从废液处理的角度看,氰化钠是有问题的,因此代之以用 5%~7% 混有羟基酸的酒石酸溶液,在 40~50℃ 的温度下浸渍 10~20s 也是有效的。有时也使用在

氢氧化钠中加入羟基乙酸的溶液。

酸洗 18-8 不锈钢时,通常多用盐酸和硝酸的混合酸,然而用 20%(体积分数)的硝酸作最后加工清洗。若有氯离子存在,则容易发生点蚀。

第三节 粘接预处理清洗

一、铝

铝在结构粘接中是最广泛使用的金属。特别适合于铝的处理方法如下。

1. 飞机工业使用的 MIL-A-9067 中已经标准化的硫酸、重铬酸盐处理

(1) 在过氯乙烯或三氯乙烯中进行溶剂清洗。

(2) 铝在 66~68℃ 的酸溶液中浸渍 10min, 酸液组成如下。

浓硫酸	10 份(质量)	蒸馏水	30 份(质量)
重铬酸钠	1 份(质量)		

(3) 在新鲜流水中冲掉酸,用空气干燥或加温到 60℃,进行加热干燥。

2. 和上面的方法类似的铬酸法

(1) 在过氯乙烯或三氯乙烯中进行溶剂洗涤,若可能最好蒸气脱脂。

(2) 将铝放在 71~82℃ 的下述浓度的溶液中浸渍 5min。

浓硫酸	3.785L	无离子水	34L
铬酸	1400g		

(3) 在新鲜流水中冲掉酸,晾干或提高温度至 66℃ 进行加热干燥。

3. 使用冷溶液的铬酸盐法

(1) 用丁酮-三氯乙烯(50/50)溶液对铝脱脂。

(2) 用软质研磨材料研磨。

(3) 在无离子水中洗拭后晾干。

(4) 用下述溶液处理 20min。

重铬酸钠	2 份(质量)	硫酸(96%)	7 份(质量)
------	---------	---------	---------

(5) 进行无离子水的喷雾清洗,在干燥炉内,70℃ 下干燥 30min。用酚醛环氧树脂胶黏剂粘接时,六种铝清洗法的效果如表 2-3-7 所示。

表 2-3-7 六种铝清洗法的效果

	清洗剂	用量/g	处理方法 与温度	拉伸粘接强度 (kgf/cm ²)	变动率
A	HCl 37%	200	冷液浸渍	216	33.2
	蒸馏水	540			
	K ₂ CrO ₇	8			
B	MIL-A-9067	—	68℃	405	7.3
C	HCl 37%	500	冷液刷净	455	4.9
	蒸馏水	200			
	Na ₂ CrO ₇	20			
D	氢氧化钠	90	冷液浸渍	471	7.9
	蒸馏水	510			
	硝酸	30ml			
	氢氟酸	3			
	蒸馏水	567			
E	硝酸	30ml	温液浸渍	384	4.6
	氢氟酸	3			
	蒸馏水	567			
F	喷砂	—		457	5.6

注 :1kgf/cm² = 98.0665kPa。

二、铜与铜合金

关于铜与铜合金的粘接预处理清洗,在 ASTM 推荐的 D-2651 实例中介绍了五种方法。

(一)第一种

1. 脱脂——反复操作 蒸气脱脂用溶剂擦拭更理想。
2. 在下述溶液中于室温下浸渍 1~2min。

水 197 份(质量) 氯化铁溶液(42%) 15 份(质量)
硝酸(相对密度 1.5) 30 份(质量)

3. 彻底刷洗,为了充分除去洗涤水,应在室温下用清洁干燥的空气或氮气等尽快干燥。

4. 立即涂粘接剂。

(二)第二种

1. 脱脂——反复操作 蒸气脱脂用溶剂擦拭更理想。

2. 室温下在浓硝酸中浸渍 15s 或到腐蚀现象消失为止。
3. 彻底刷洗 ,为了充分除去洗涤水 ,应在室温下用清洁干燥的空气或氮气等尽快干燥。
4. 立即涂粘接剂。

(三)第三种

此方法适用于含铜 95% 以上的铜合金。

1. 脱脂。
2. 在下述溶液中于室温下浸渍 30s。

硝酸(70% ,工业用) 10 份(体积) 水 90 份(体积)

3. 用流水洗涤 ,并立即移至下一种溶液中 ,不可让它干燥。
4. 在下述溶液中于 98℃ 下浸渍 1 ~ 2min。

把 750g 的 EBANOL 或其同类品加入水中配成 3.785L 的溶液。

5. 用自来水洗涤、晾干 ,并尽快在当日粘接。

(四)第四种

1. 蒸气脱脂。
2. 室温下 ,用下述溶液浸渍 1 ~ 3min。

过硫酸铵 24 份(质量) 水 75 份(质量)

3. 用自来水冲洗 ,再在干净的空气中晾干 ,并迅速涂上粘接剂。

(五)第五种

1. 脱脂。
2. 室温下 ,在下述溶液中浸渍 1 ~ 2min。

浓盐酸 50 份(质量) 水 30 份(质量)

氯化铁 20 份(质量)

3. 用自来水冲洗 ,再在干净的空气中晾干 ,尽快涂上粘接剂。

三、铍

铍清洗用的处理液如下。

第一处理液：

重铬酸钠 66 份(质量) 水 1000 份(质量)

硫酸(96% ,相对密度 1.84) 660 份(质量)

在 50 ~ 60℃ 的溶液中处理 30 ~ 60s。

第二处理液：

正磷酸	450ml	三氧化铬(CrO ₃)	56.25g
浓硫酸	26.5ml		

在 110 ~ 120℃ 的溶液中处理 60s。具体操作程序如下。

1. 用 LUBTONE 脱脂 , 注入水、蒸馏水。
2. 溶剂脱脂——三氯乙烯试剂。
3. 用第一处理液处理。
4. 用蒸馏水洗涤 , 直至 pH 试纸呈中性为止。
5. 用第二处理液处理。
6. 重复上述工序。
7. 晾干。

用此法清洗 , 并按 MIL - A - 8823 II 型 , 用环氧树脂粘接剂粘接后 , 经的拉伸、粘接、剪切试片的强度平均达 210 ~ 280kg/cm²。

四、不锈钢

不锈钢表面不如碳钢那么活泼 , 因此清洗后可以放置数日再粘接 , 但是在放置期间 , 表面须加保护。典型的处理方法有以下几种。

(一) 第一种

1. 脱脂。
2. 在 65 ~ 71℃ 的下列酸液中处理 10min。

水	90 份(质量)
硫酸(相对密度 1.84)	37 份(质量)
NACCONAL NR 或同类品	0.2 份(质量)

充分清洗 , 必要时可用硬刷子除去污垢。

3. 在下列光泽浸渍液中 , 室温下浸渍 10min。

水	88 份(质量)
硝酸(相对密度 1.5)	15 份(质量)
氢氟酸(35.5% 相对密度 1.15)	2 份(质量)

4. 在蒸馏水或无离子水中充分洗涤后 , 在不超过 93℃ 的炉内烘干。

(二) 第二种

1. 脱脂。
2. 放在用沸水加热到约 93℃ 的下列溶液中浸渍 2min。

盐酸(相对密度 1.2)	200 份	正磷酸(相对密度 1.8)	3 份
----------------	-------	-----------------	-----

3. 在蒸馏水或无离子水中充分洗涤后 , 在不超过 93℃ 的炉内烘干。

(三)第三种

1. 脱脂。
2. 在 63.3℃ 的下列溶液中浸渍 15min。

硫酸(相对密度 1.84) 100 份(体积)
 重铬酸钠饱和溶液 30 份(体积)

将大约 75 份(质量)的重铬酸钠溶解在 30 份(质量)的水中。

3. 用蒸馏水或无离子水洗涤后,在低于 93℃ 的炉内烘干。

五、钛

钛是用于超音速飞机的优质材料,为了使钛能适应 316℃ 高温,其表面处理须考虑能在 316℃ 的温度下保持持久的粘接性。钛的预处理工序如下。

(一)工序 I

1. 用丁酮擦拭。
2. 用三氯乙烯进行蒸气脱脂。
3. 在下列溶液中浸渍。

硝酸(70%) 15%(体积分数) 氢氟酸(50%) 3%(体积分数)

4. 室温下水洗。
5. 室温下,在下列溶液中浸渍 2min。

磷酸钠 50g/L 氢氟酸(50%) 26ml/L
 氯化钾 20g/L

6. 室温下用自来水洗涤。
7. 在 66℃ 自来水中浸渍 15min。
8. 蒸馏水喷洗后晾干。

(二)碱洗涤剂

除最后增加在硅酸钠溶液中清洗外,其他工序与(一)相向。

对上述两种处理方法,用丁腈橡胶-酚醛、环氧树脂-酚醛分别试验,结果如表 2-3-8 所示。

表 2-3-8 预处理方法与粘接强度的关系

处理方法	粘接剂	拉伸剪切粘接强度/(kgf/cm ²)
(1)	环氧树脂-酚醛	199
	丁腈橡胶-酚醛	198

处理方法	粘接剂	拉伸剪切粘接强度/(kgf/cm ²)
(2)	环氧树脂 - 酚醛	237
	丁腈橡胶 - 酚醛	268

注 :1kgf/cm² = 98.0665kPa。

六、镁

镁是用于结构粘接的最轻的金属,对腐蚀敏感。因此,镁的表面处理,目的主要在于防腐蚀。镁的表面处理法由道化学公司(Dow Chemical Co.)等镁合金厂家发明以来,沿用至今。下面介绍几种镁合金粘接的预处理方法。

(一)第一种

1. 脱脂。

2. 在 60 ~ 70℃ 的下列组成的碱性洗涤溶液中浸渍 10min。

水	95 份(质量)	氢氧化钠	1.1 份(质量)
偏硅酸钠	2.5 份(质量)	Nacconal NR	0.3 份(质量)
焦磷酸钠	1.1 份(质量)		

3. 彻底洗涤后在低于 60℃ 的温度下干燥。

(二)第二种

1. 脱脂。

2. 在 71 ~ 88℃ 的下列溶液中浸渍 10min。

水	4 份(质量)	铬酸	1 份(质量)
---	---------	----	---------

(三)第三种

1. 脱脂。

2. 在 63 ~ 79℃ 的下列溶液中浸渍 5 ~ 10min。

水	12 份(质量)	氢氧化钠	1 份(质量)
---	----------	------	---------

3. 用水充分清洗。

4. 在下列溶液中,室温下浸渍 5 ~ 15min。

水	123 份(质量)	硝酸钙	1.8 份(质量)
铬酸	24 份(质量)		

5. 彻底清洗,在低于 60℃ 的温度下干燥。

七、碳钢

粘接剂接合被广泛地应用于钢材的黏合方法。新的钢材表面和铜或铜合金一样容

易生锈,必须使用与粘接剂互溶的底漆保护钢材。粘接前钢材表面的一般处理方法是喷砂,要在蒸气脱脂前进行。

洁净的钢材表面容易氧化,应使用干燥而不含油的压缩空气。也有使用丁酮、异丙醇之类清洁的挥发性溶剂清洗。这些溶剂一般都含有水,使用时需注意,因为所含水分会使钢生锈。

由于湿法喷砂或蒸汽喷砂没有使器件变形或引起巨大变化的危险,因此用于较小的钢件处理上。水性悬浮研磨剂一般含有润湿剂和防锈剂。使用研磨剂法清洗薄金属板可能发生变形。这种场合,凡是不锈钢所用的酸处理液都可用于碳钢。但是必须慎重使用,原因是碳钢比不锈钢反应得更快些。

第四节 氧化铝膜预处理清洗

氧化铝膜处理的预处理工序一般如下。

碱侵蚀时:

碱预脱脂→水洗→氢氧化钠侵蚀→水洗→用硝酸清除粉状物→水洗→氧化铝膜处理→水洗→焊接

酸侵蚀时:

碱预脱脂→水洗→酸侵蚀→水洗→氧化铝膜处理→水洗→焊接

氧化铝膜处理工序的典型脱脂法如表 2-3-9 所示。

表 2-3-9 典型脱脂方法示例

溶液组成	温度/°C	时间/s	容器材料	表面腐蚀
氢氧化钠(5%~10%)、氟化物、13%有机酸盐水溶液	50~80	3~30	铁	多
弱酸溶液	50~80	30~120	铁	少
硝酸 10%~20%	20~30	30~120	聚氯乙烯	无
硫酸 5%~10%	60~80	20~200	衬铅	少
三氯乙烯	20~90	5~100	不锈钢	无
过氯乙烯	20~125	5~100	不锈钢	无

但是一般是用弱碱溶液,因此对两三种被认为是弱碱溶液的脱脂剂加以说明。

一、含硅酸盐的脱脂剂

含硅酸盐的脱脂剂最大的特点表现在 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 之比上。通过铝与硅酸的反应形成难溶性的保护膜。例如,在 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 高比例情况下产生吸附保护膜。腐蚀试验表明存在质量增加的现象。

对各种硅酸盐溶液的腐蚀作用,可添加苏打来减弱。若适当使用硅酸盐、钠盐及磷酸盐三种组成时,金属腐蚀会再次升高一些。在铝脱脂中,硅酸盐是除垢效果最好的一种。硅酸盐膜的形式又主要受磷酸盐和少量硅酸盐清洗剂的制约。硅酸盐含量,在防止金属腐蚀方面要有一定的限度。经过研磨的铝镁合金的 pH 值是 9.3,加入 0.1% 的硅酸盐,使得 3% 三聚磷酸盐溶液的腐蚀率降低到零。

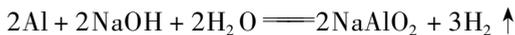
二、不含硅酸盐的脱脂剂

以硼酸盐-磷酸盐为基础的铝脱脂剂氧化铝膜处理前的洗涤具有巨大的实际意义。它对常用的铝合金,在 80°C 以 $3 \sim 10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的速度产生腐蚀。此溶液的 pH 值应在洗涤剂的腐蚀作用超过一定浓度时仍然不变。金属腐蚀的程度对于单纯除去氧化膜来说并不重要,它还给清洗带来影响,对除去颜料污迹尤为有效。

三、碱侵蚀

能够同时给铝合金脱脂和消光的最通行的方法是氢氧化钠浸渍法。氢氧化钠能充分地溶解铝,并利用溶解铝时发生的氢气除去机械附着的油污,同时使合金表面生成美观的银白色。

工业上氢氧化钠溶液的应用范围很广,根据不同的处理目的,可选用 5% ~ 15% 的氢氧化钠溶液, $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 的温度,数秒至几分钟的处理时间。然而在实际操作中,随着铝不断地溶入侵蚀液,其溶解能力逐渐减弱。当溶化的铝达到过饱和状态时,就发生下述化学反应,生成坚硬的氧化铝锈皮而沉积在槽底,给维修带来非常不利的影响。



最近通过在氢氧化钠中加入 0.5 ~ 5g/L 的葡萄糖酸钠来抑制氧化铝沉积,防止结块。

若要使铝表面有一消光层的外观,也有在洗液中添加氟化物的。其组成与处理条件如下。

消光处理法

洗液组成 氢氧化钠 5% 氟化钠 2% 水 93%

处理温度 约 70℃

处理时间 5min

铝合金浸渍在氢氧化钠等碱性处理液中时,由于合金成分中所含的铜、硅、铁等不溶于碱的缘故,将在处理物的表面上生成粉状物。为除去这些粉状物,一般浸渍在具有氧化作用的酸液中,通常使用 10%~30%的硝酸或 100~150g/L 硫酸与 5~15g/L 重铬酸钾的混合溶液,经短短几秒的处理就能完全除掉。

在建筑材料用的铝合金中,尤以含硅 5%的 4043 合金,用氢氧化钠侵蚀时会发生许多粉状物,很不容易除掉,需要擦拭。为减少粉状物的发生,做过各种试验,例如在碱侵蚀液内加入表面活性剂。但加入非离子型表面活性剂后,当碱侵蚀液温度大于 75℃时,侵蚀时间超过 1.5min,粉状物就不能仅仅靠水洗的方法除掉,还得用硝酸或硫酸除去。

四、酸侵蚀

用酸进行腐蚀时,如果希望获得抛光效果,在化学研磨法中历来采用磷酸-硫酸的溶液。处理条件如下。

抛光侵蚀法

溶液组成 磷酸 75%(体积分数) 硫酸 25%(体积分数)

处理温度 :105~110℃

处理时间 2~10min

另外,有一段时间曾研究过用硫酸来进行氧化铝膜预处理,其结论是,硫酸溶液的脱脂以 50ml/L 和超过 75℃为宜。脱脂造成的光泽度下降是同浓度成正比的,但在高温下短时间处理影响就小。最近,为弥补碱侵蚀存在的缺点,出现氢氟酸系统的侵蚀剂,并在美国应用。酸侵蚀剂的优点,可以认为有以下几点。

①比碱侵蚀法需要用的容器少,工序缩短,碱侵蚀至少需用四个或四个以上的容器,而酸侵蚀法少至两个即可。

②酸侵蚀法无须像碱侵蚀法那样加热,即使需要加热,也只需少量的热量即可,这点是碱侵蚀法无法相比的。

③铝的溶解量,酸侵蚀大约是碱侵蚀的 1/3~1/5,这意味着腐蚀损耗少。

④不会产生碱侵蚀时那种坚硬的氧化铝锈皮沉积,节省了维修费用。

⑤可以经常获得同一的结果。用碱侵蚀法时,如果温度和浓度控制不好,就不能经常保持均匀的侵蚀。而用酸侵蚀时,由于一般使用常温,便于质量管理,就能够经常获得同样的侵蚀效果。

⑥在氧化铝膜剥离或成色氧化铝侵蚀时,酸性侵蚀剂比碱侵蚀剂有着各种优点。例如,用酸性侵蚀剂生成的氧化铝膜,剥离面要比碱侵蚀剂生成的细,几乎恢复到氧化铝膜处理前的状态。

第五节 钢铁领域中的清洗

一、热轧钢板的清洗

在热轧钢板的成卷带钢上形成的黑皮约达 $40 \sim 50 \text{g}/\text{m}^2$ 。由于生产流水线的速度快,正多方研究如何促进酸洗。美国一家公司的热轧磷酸盐薄膜防锈钢板的生产过程如下。

热轧卷材 → 5% 硫酸① → 10% 硫酸② → 15% 硫酸③ → 20% 硫酸④ → 水洗 → 磷酸盐保护膜 → 水洗 → 干燥 → 卷绕。

生产流水线速度 : $42 \text{m}/\text{min}$; 总时间 : 87s ; 酸洗时间 : 60s (93°C) ; 水洗 : 5s 。

向工序④供给硫酸,从工序③流向工序①,在工序①取出废酸进行再生。硫酸铁经过烧炉后分解为硫化铁作为副产物加以利用。在这个工序中成膜后的卷材可用作汽车上的热轧包层钢板。

热轧钢板的除锈皮工作规模很大,为此要求缩短处理时间并改进清洗后钢板表面的净化程度。在这方面也有单独使用硫酸或盐酸的,但使用硫酸与盐酸的混合酸时,则可以在各个方面发挥优良的性能。也在研制往硫酸与盐酸的混合酸中加入阳极促进剂及活性剂(防止氢气集聚)与防蚀剂等的高速洗涤剂。

采用浸渍法时,在硫酸里加入缓蚀剂后的液体,原来在 30°C 时需 $2 \sim 3 \text{min}$,现在 $20 \sim 50 \text{s}$ 的时间里除锈皮即告结束,而且原来清洗后的钢板表面较粗糙,经使用高速洗涤剂后则钢板表面较以前光滑。

图 2-3-1 与图 2-3-2 所示为除锈皮速度对比与除锈皮性能试验。

为了降低热轧钢板的酸洗成本和提高效率,正在研究除原来的硫酸与盐酸以外的新的酸性液体。对于氢氟酸的使用条件与极限的报告,发现氢氟酸溶液在 80℃ 时,60s 以内可除掉热轧低碳钢的锈皮。氢氟酸的浓度维持在 90g/L 或大于 90g/L,而酸洗液中 Fe 的增加量控制在 10g/L 以内。但是,使用氢氟酸时,除锈皮的时间要比使用硫酸时间长。在没有缓蚀剂的情况下,基底金属在氢氟酸中的溶解率要比在硫酸或盐酸中都显著的低。

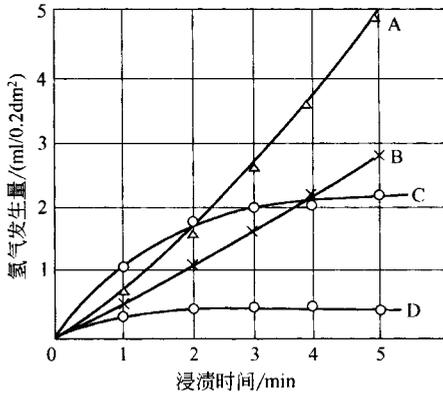


图 2-3-1 除锈皮速度对比

A—8% 硫酸的混合酸 ;B—试样 1 ;C—试样 2 ;D—20% 硫酸 需加缓蚀剂

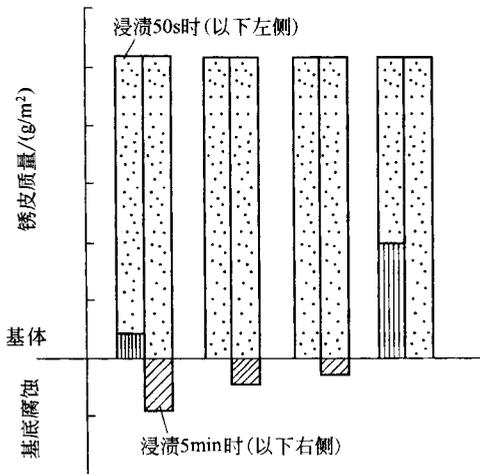


图 2-3-2 除锈皮性能试验(处理时间×蚀斑量)

▨ 除去锈皮量 ▨ 残留锈皮量 ▨ 基底侵蚀量

在美国也有研究用氟硼酸 (HBF₄) 作酸洗剂, 下面比较各种酸洗剂的除锈皮时间与金属溶解量, 如表 2-3-10、表 2-3-11 所示。

表 2-3-10 热轧低碳钢在 H₂SO₄、HCl、HF 液体中的除锈皮时间

溶 液	Fe(g/L)	温度/°C	除锈皮时间/s	
			无表面光轧机时	有表面光轧机时
H ₂ SO ₄ (70g/L)	83	95	75	40
H ₂ SO ₄ (140g/L)	18	95	—	25
	37	95	—	25
	74	95	—	35
	110	95	50	40
H ₂ SO ₄ (280g/L)	0	95	35	10
	18	95	—	20
	37	95	—	20
HCl(100g/L)	0	95	15	10
	100	95	15	10
HCl(100g/L)	0	80	25	15
	100	80	25	15
HCl(60g/L)	0	80	30	—
	100	80	35	—
HF(90g/L)	0	80	40	—
	10	80	70	—
	30	80	420	—
HF(210g/L)	0	80	30	—
	10	80	50	—
HBF ₄ (130g/L)	0	80	40	20
	14	80	55	—
	29	80	50	—
	43	80	55	25
	108	80	70	25
HBF ₄ (130g/L)	0	95	35	20
	14	95	35	—
	29	95	35	—
	43	95	35	15
	108	95	40	30

表 2-3-11 在无缓蚀剂的酸洗液中浸渍 1h 后热轧低碳钢的金属溶解量

溶 液	Fe(g/L)	温度/℃	基底金属溶解量/s	
			无表面光轧机时	有表面光轧机时
HBF ₄ (130g/L)	0	95	27	30
H ₂ SO ₄ (280g/L)	10	95	198	206
(100g/L)	100	95	158	184
HCl(100g/L)	100	80	88	100
(60g/L)	100	80	79	—
HF(90g/L)	0	80	11	—
(90g/L)	10	80	30	—
HF(210g/L)	0	80	28	—
(210g/L)	10	80	24	—

二、冷轧钢板的清洗

冷轧钢板轧制油的脱脂,通常多是在无机碱金属盐的单体里加入少量的表面活性剂进行电解清洗。要根据轧制用油的种类和钢板的使用目的来选择无机碱金属盐。使用无机碱金属盐的单体时,虽然处理药品的费用可以低些,但还存在碱的老化成分与清洗污垢的再附着问题。

在后续工序处理(有的是工厂内部要求的,有的是销售后用户要求的)时,容易生成膜不良与电镀欠佳等事故,因此需要使用性能优良的洗涤剂,使整个生产工艺合理化和尽量避免用户在使用中发生事故。

图 2-3-3、图 2-3-4 表示用作高速流水线上电解除脂剂的轧钢用油的电解除脂性能以及经过人工老化的脱脂液性能。电解除脂时的高温可缩短清洗时间,但结果将促使洗涤剂组分分解,增大蒸发比率。因此应选择 60~93℃ 之间的温度。

电解除脂时一般时间为 0.5~2min,电流密度 1~5A/dm²。图 2-3-5 所示为以钢铁作阴极电解除脂时的条件,处理液组成为氢氧化钠 20g/L,偏硅酸钠 22g/L,阴离子活性剂 0.2g/L,时间为 0.5~2min,温度为 71~82℃,电流密度 2~4A/dm²。

在 71~82℃ 范围内进行电解时,以钢铁作阴极可洗掉钢铁表面的轻微污垢。但是,如温度提高到 93℃,则可以在短时间内洗掉较严重的污垢。

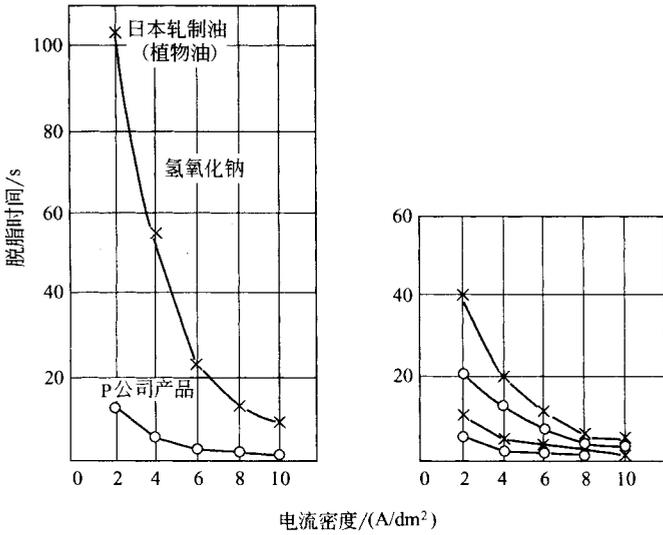


图 2-3-3 轧钢用油的电解脱脂性能

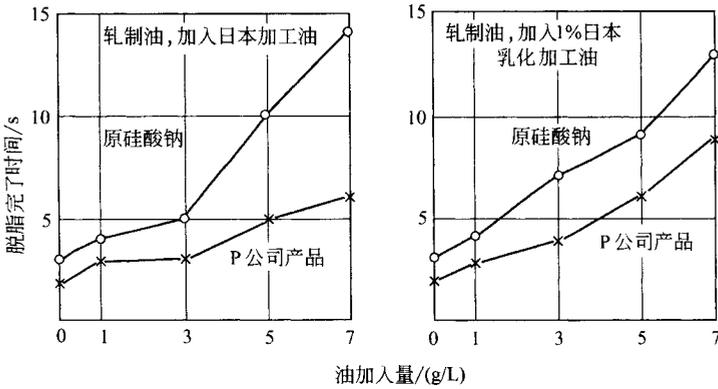


图 2-3-4 经过人工老化的脱脂液性能

三、塑性加工中的清洗

拉拔钢管与钢线时的除锈皮或保护膜处理等所谓预处理是极其重要的环节。拉拔时使用的热加工材料上黏附有图 2-3-6 所示的氧化物。其组成是按 FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 的顺序, 大约以 95%:4%:1% 的比例形成氧化层。

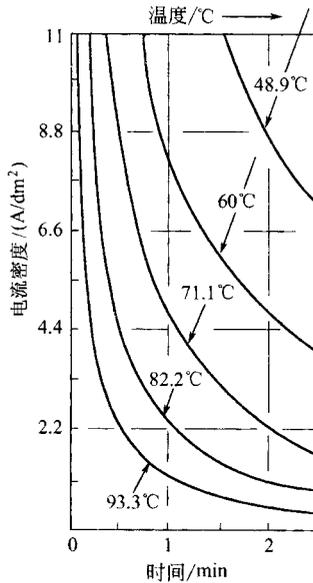


图 2-3-5 钢铁作阴极电解脱脂时的条件

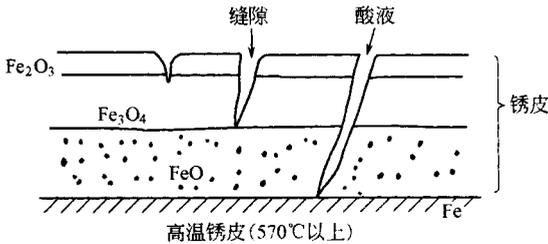


图 2-3-6 拉拔时高温锈皮(570℃以上)

为除去这些锈皮, 一般用硫酸清洗。硫酸清洗锈皮时产生下列化学反应。



在上述化学反应中, 氢气的作用最为重要, 要靠氢气的压力去清除锈皮。加速此化学反应要受三个因素的制约, 即硫酸的浓度、温度以及酸液中的 Fe^{2+} (见图 2-3-7)。

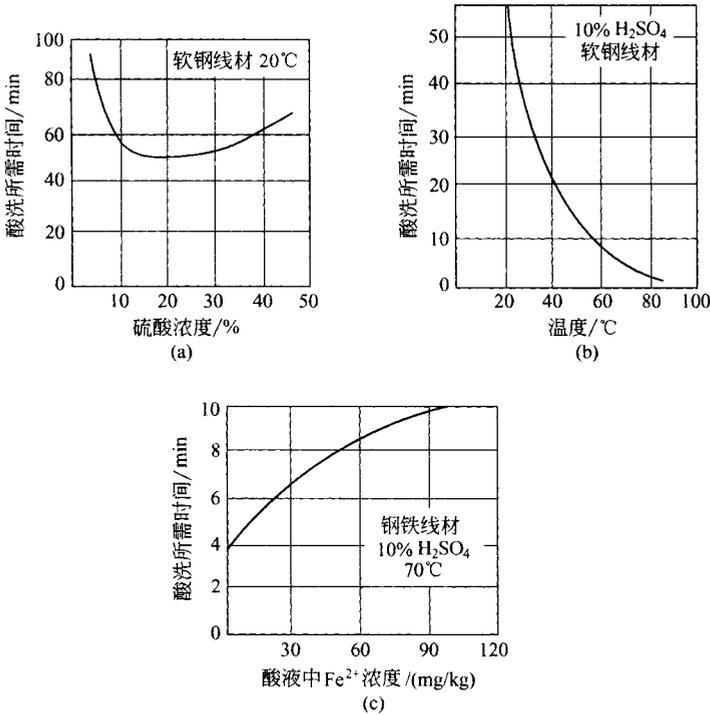


图 2-3-7 硫酸清洗脱除锈皮影响化学反应速度的因素(肉眼观察)

图 2-3-7(a)系软钢线材 20°C 时的试验数据,用 10% ~ 20% 的硫酸,反应时间最短,低于或高于这个值时,所需反应时间就变长。温度在 50 ~ 60°C 也显同样的趋势。图 2-3-7(b)表示酸洗时间与温度的关系,50°C 时可以实行短时间脱锈皮,但太快对线材表面不利,应考虑适当的温度和添加缓蚀剂。图 2-3-7(c)表明随着硫酸中 Fe²⁺ 的浓度增加,酸洗的时间即延长。上述几点乃是硫酸除锈皮中的重要方面,这些控制是不可少的。此外,腐蚀损耗与材质之间的关系是,高碳钢大于低碳钢,铬钢大于碳素钢,钼则有减少腐蚀的趋势。

酸洗中使用的缓蚀剂起着非常重要的作用,采用缓蚀剂,将产生下列效果:①防腐蚀(提高酸洗合格率);②提高表面加工度;③防止清洗件外部产生氢气;④防止清洗件内外吸收氢气;⑤降低酸的消耗定额。缓蚀剂是一种复杂的化合物,多采用氨、偶氮化合物等含氮化合物。

第六节 机械领域中的清洗

一、油压管路的清洗

在安装油压装置或部分改造已有装置时,管线必须经过充分酸洗才能进行安装。原则是配置的每个部分都应在液面内酸洗后才能组装,但是有的装置也可在组装一部分管线后再酸洗。也就是把油压装置分成单管(管道单体)部分与连接阀门的部分,前者可采用管线装配后的循环酸洗,后者则在液槽酸洗后再组装。

在液槽酸洗时,对于有显著腐蚀现象或附着焊屑的管材,需长时间浸渍,因此从工艺的角度考虑,最好事先用钢丝刷把这些东西刷掉。对于管道内壁有漆膜的,应用除漆剂使漆膜剥离后再进行酸洗。对于粘有防锈油或其他油脂的管道,自然应在脱脂后再酸洗。对于管子的局部附着油脂时,则应根据对酸洗影响的程度来考虑是否需要脱脂。在油压装置的管线中,凡是管道部分较长,而且该部分与其他部分无关,可以独立进行冲洗,则无需在液槽中逐个酸洗,而在管道组装后用泵使酸洗液在管道内循环,这种方式效率较高。但是,由于使用弱酸的缘故,气割部位或对接焊缝,支管接头等内壁有可能附着大量焊渣,对这些部位需在组装前进行充分的液槽酸洗。

另外,在酸洗→水洗→中和→水洗的过程中,有可能在接管插入部位内残留酸液,故必须充分中和。尤其在酸洗完毕后,至冲洗工序之间相隔时间较长时,最好用冲洗油循环 2~3h,使管线内的接头部分充满油,以使残留在接管间隙部位的酸液流出。

一般在油压配管的酸洗时,是用含缓蚀剂的 5% 盐酸溶液,在常温下循环 3h 左右。酸洗后进行中和时,应使碳酸钠或约 0.5% 的氢氧化钠水溶液循环 2h 左右,然后充分水洗,考虑到管道上可能有凹陷,应加入压缩空气尽量除掉水汽。还需注意,管道内有残留碱时,会影响工作油的酸价。

二、机械加工的中间工序、精加工与组装工序的清洗

机械加工中间工序,主要采用喷雾与摇动两种清洗方法。喷雾清洗法又有采用水溶性洗涤剂和使用溶剂两种,摇动清洗法也是如此。但在使用水溶性洗涤剂时,工序多是其缺点,从而希望研制不需水洗的洗涤剂,且希望这种洗涤剂能同时起到临时防锈的作

用。使用溶剂法时,缩短工序是不成问题,但从劳动和卫生上考虑,要根据溶剂的种类设置完善的排风管道。机械加工中间工序的清洗工序可归纳如下。

(一)使用水溶性洗涤剂时

1. 喷雾清洗(碱脱脂)→喷雾清洗(水洗)→鼓风→干燥
2. 喷雾清洗(碱脱脂)→喷雾清洗(水洗)→喷雾清洗(防锈剂)→鼓风→干燥
3. 喷雾清洗(碱脱脂、防锈剂)→鼓风→干燥
4. 浸渍摇动清洗(碱脱脂)→浸渍摇动清洗(水洗)→干燥
5. 浸渍摇动清洗(碱脱脂、防锈剂)→鼓风→干燥

(二)使用有机溶剂时

1. 浸渍摇动清洗(有机溶剂)→喷雾清洗(有机溶剂)→鼓风
2. 浸渍摇动清洗(有机溶剂)→鼓风
3. 超声波清洗(有机溶剂)→蒸气清洗(有机溶剂)
4. 浸渍清洗(有机溶剂)→蒸气清洗(有机溶剂)
5. 浸渍清洗(加温有机溶剂)→浸渍清洗(常温有机溶剂)→蒸气清洗(有机溶剂)

精加工工序所使用的清洗设备和洗涤剂如下。对于如板、线、条、链等很长的材料,成直线形者采用有机溶剂或碱性洗涤剂的喷雾方式;反之,成曲线形者则采用有机溶剂。由于这类材料的流水线速度都超过 $50\text{m}/\text{min}$,往往带着洗涤剂从清洗机出来,因此多数装有可吹除洗涤剂的“滚筒狭缝”设备。

组装后的清洗,一般多采用溶剂喷雾方法,选择有机溶剂特别要从防火与安全的角度考虑。近来,对于引擎试车后的清洗,多半是从生产费用的角色出发,使用燃点大于 50°C 的非易燃性洗涤剂。

第七节 搪瓷的预处理清洗

所谓搪瓷是在金属坯料上薄薄被覆一层无机玻璃质,在高温熔融后附着上去。

一、钢板搪瓷

一般钢板上搪瓷的工序如下。

成型→脱脂→酸洗→中和→干燥→上底釉→干燥→烧成→上面釉
→干燥烧成

坯料使用搪瓷用脱碳钢板,它的预处理有各种方法,举一例如下。

1. 脱脂 正硅酸钠 5% ~ 8% 加表面活性剂后,在 80 ~ 90℃ 下处理 5 ~ 10min。
2. 温水洗净 30 ~ 50℃ 温水洗。
3. 水洗
4. 酸洗 5% ~ 8% 硫酸,3% ~ 6% 的硫酸铁溶液,加热 70 ~ 80℃,浸渍 5 ~ 10min。
5. 水洗
6. 镍处理 硫酸钠 1% ~ 1.5%,60 ~ 70℃,4 ~ 5min。
7. 水洗
8. 中和 碳酸钠 0.1% ~ 0.2%,硼砂 0.3 ~ 0.4%,60 ~ 70℃,3 ~ 5min。
9. 干燥 100 ~ 200℃。

二、铝搪瓷

铝板及合金的搪瓷加工,重要的是选定坯料及预处理。选用合金时的预处理如下。

1. 脱脂 使用弱碱性洗涤剂。
2. 水洗
3. 酸洗 硫酸铬(4.8g),重铬酸钾(352g),氢氧化钠(189g),将上述混合液加热到 50 ~ 55℃,浸渍 3 ~ 5min。

4. 水洗

5. 空气干燥 500℃,5min。

钢板镀铝后的镀铝钢板也同样地处理。

第八节 电子设备领域中的清洗

污染物对电子设备的制造和操作影响很大,尤其近来发展高密度微型电子设备,一个元件比一粒尘埃还小,因而微粒污染物的影响很大。电子设备或线路上,即使有微量的金属屑粒,后果也是很严重的。在相邻的导体之间,若粘上一颗金属粒子则会造成极大的破坏,会产生短路或生成离子型物质从而造成腐蚀。作为商品销售的洗涤剂,在从

贮藏取出或从一个容器移至另一个容器时,金属屑是会被带进去的。另外,由于加工方法的不同,也会存在纤维、润滑油、矿物质等颗粒。这些颗粒可按文献介绍的方法加以分析。过滤一定量的溶剂,留在滤纸上的粒子,可按不同大小规格计算。表 2-3-12 系洗涤剂中微粒污染物的测定结果。

表 2-3-12 洗涤剂中微粒污染物的测定结果

溶 剂 ^①	每 100ml 中各种粒度范围内的颗粒数 ^②		
	5 ~ 65 μm	65 μm 以上	纤维
杜邦公司生产的氟里昂	180	10	1
氟里昂 TF	540	21	3
丙酮	③	192	71
乙醇	980	9	0
甲基三氯甲烷	1750	10	0
三氯乙烯	400	20	0

①直接使用进货的溶剂。②具体数值 即使同一种溶剂,由于操作与贮存状态不同也相差很大。③多得无法计算。

分离粒子后的测试需要有高度的技术和经验。一般采用的方法是用显微镜检查微粒,并同标准粒子进行比较的方法。电子设备领域中使用的洗涤剂如表 2-3-13 所示。

表 2-3-13 电子设备领域使用的洗涤剂

洗涤剂种类	举 例
疏水性	
有机溶剂	石脑油、二甲苯、甲苯
碳氟化物	氟里昂 TF、氟里昂 TMC
氯代烃化合物	1,1,1-三氯乙烷、四氯乙烯、三氯乙烯
亲水性	
有机溶剂	丙酮、丁酮、甲醇、乙醇、异丙醇
离子型	碱、酸
非离子型	清洗溶液
水	自来水、无离子水、蒸馏水
亲水性-疏水性	乙醇和石脑油(50:50),DUPONTTWO-60X(含有表面活性剂的氟里昂水的乳液),TAC(氟里昂 TF 与丙酮共沸混合物),氟里昂 TE3X(氟里昂 TE35 与乙醇的混合物)

消除表面污染物有以下三种方法。

1. 溶解 例如氯化钠溶于水。
2. 化学反应 使污染物变成能够清洗的具有溶解性的物质。例如用酸处理或碱处

理来除去金属氧化物和锈皮的方法。

3. 用液流或气流机械性地清除污染粒子 例如 ,用喷气射流或超声波能量清除金属粒子或纤维粒子的方法。

印刷线路板锡焊前的铜箔表面 ,在摄影感光、蚀刻、机械加工等工序中受到污染 ,就应使铜箔表面洁净 ,并涂以焊剂后进行焊接。这时锡焊的效果将因清洗效果而大不相同。下面是过去用的工序同自动化工序的比较。

过去用的工序	自动化后的工序
用清洗剂刷洗	抛光、反射光亮
过去用的工序	自动化后的工序
使用铜氧化膜除去剂	使用铜氧化膜除去剂
加 3% 硫酸	加 3% 硫酸
水洗	水洗
干燥	干燥
涂焊剂	涂焊剂

然而 ,自动化后 ,表面状态虽很干净 ,却往往出现锡焊效果极差的情况。这是抛光造成的。因为抛光轮是把研磨剂(氧化铝)浸在酚醛树脂内使其固化在尼龙布上而制成的 ,所以不仅抛光时在铜的表面上附着有尼龙和研磨剂 ,而且在后续工序中它们也不剥落 ,从而造成锡焊效果不佳。近来 ,采用蚀刻铜本身的氯化铜系蚀刻剂代替铜的氧化膜除去剂以后 ,获得非常好的焊锡效果。表 2-3-14 所示为氯化铜侵蚀液的组成。同时 ,为除掉抛光的残渣 ,可用喷射剂或碱性洗涤剂的方法 ,从而也有可能改进锡焊效果。

表 2-3-14 氯化铜侵蚀液的组成

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.3kg	200g/L	1~3mol	1~3mol
HCl	1.8L	150g/L	—	—
NaCl	—	—	饱和	—
NH_4Cl	—	—	—	饱和
H_2O	2L	必要量	必要量	必要量

第九节 热处理操作中的清洗

最近在火焰淬火和火焰退火上多使用气体热处理炉 ,在使用中如不彻底清除淬火油 ,会使炉内气氛不稳定 ,并降低炉体 ,特别是发热元件的耐用性 ,进而给产品的质量带来较大的影响 ,因此强调彻底的清洗。要洗净附着有大量油脂的热处理零件 ,一般

要经历下列工序,同时采用特殊的溶剂清洗机。

机械加工零件→溶剂清洗(喷雾)→淬火炉→碱脱脂或溶剂脱脂清洗→热水洗
→鼓风→回火炉

热处理零件的清洗不同于电镀、涂漆等的预处理,为了清洗黏附着大量淬火油的清洗件,若使用旧式清洗机,溶剂的污染就显著,结果造成沸点上升。槽内污染严重,液体损耗量大,洗槽维修费高。由于有这些缺陷,尽管其清洗效果不错,但是许多用户从经济观点出发仍不愿采用。

为此而研制成功的专供热处理用的脱脂清洗机,详见图 2-3-8。但另一方面它也存在把溶剂转换成水溶性洗涤剂的气泡,这时通常使用碱性洗涤剂。

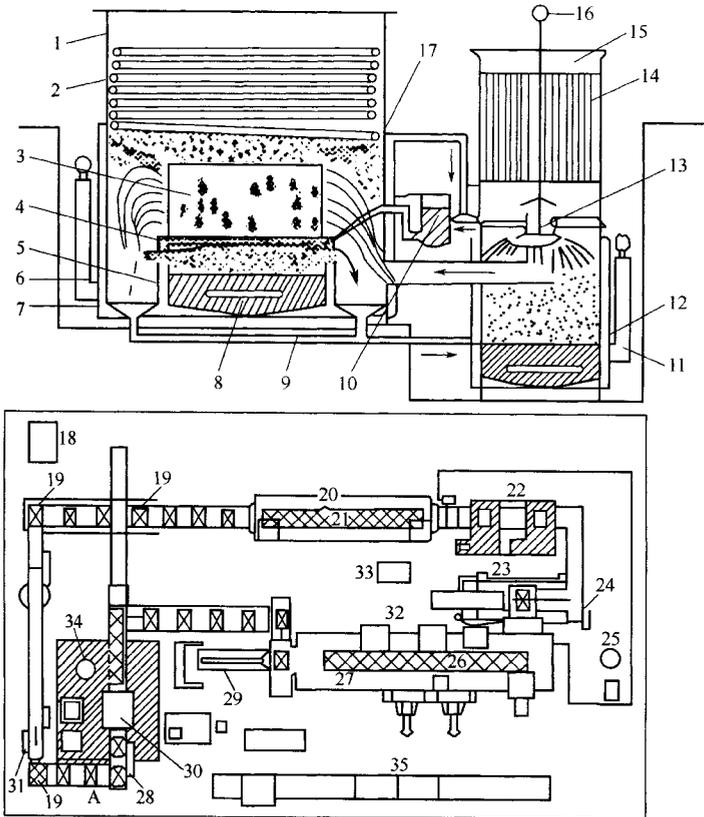


图 2-3-8 热处理专用脱脂清洗机

- 1—清洗槽 2—冷却管 3—清洗物 4—支架与盖 5—加热槽 6—液面控制装置 7—污水回收沟;
8—加热器 9—连接管 10—分离器 11—液面控制装置 12—加热器;
13—蒸馏蒸发切换阀 14—冷却器 15—蒸馏器 16—切换阀柄 17—喷嘴;
18—循环状况显示盘 19—电梯 20—材料移动方向 21—电热式回火炉 22—喷雾清洗机;
23—油激冷器 24—抽压站 25—油粗滤器 26—No.4 电热式连续气体进碳炉 27—材料移动方向;
28—三氯乙烯用桌式操作盘 29—装推进器 30—三氯乙烯清洗机 31—三氯乙烯清洗机操作盘;
32—喷雾式油冷器(电机 0.7kW) 33—油摆或齿轮 34—排风机(电机 0.75kW) 35—控制台

第十节 金属材料的清洗工艺

金属材料(包括由金属制成的线材、管材、板材、机械零件等)在进行涂装、磷化或电镀之前,必须去除表面的污垢。在金属材料成型、拉伸、压延、切削等加工中需要使用各种油品;为提高性能还要在各种油中混入添加剂;此外,金属材料在加工过程中还会产生一些氧化皮和吸附一些金属微粒及灰尘;在存放时要涂上防锈油;存放过程中还会形成腐蚀产物。

一、金属材料表面的污垢

(一)腐蚀产物

热轧时产生的氧化皮,存放过程中产生的腐蚀产物。

(二)油污

油污通常分为四类。

1. 轧制油

在金属材料加工过程中,需使用轧制油。按轧制方法的不同,轧制油分为直接轧制油、循环轧制油和非水溶性轧制油。

直接轧制油主要是牛油式棕榈油等动植物油,添加有乳化式分散剂、耐高压剂,加水乳化使用,一般使用后废弃,故油质老化程度极小,极少混杂有固体污垢和机油。循环轧制油和直接轧制油的区别是采用反复循环使用,油质老化严重,混杂大量的固体污垢。非水溶性轧制油以油状态直接使用,因其不含水,不会由于加水而分解老化。

2. 防锈油

为防止加工后的金属材料发生锈蚀,一般要在其表面涂覆防锈油以防锈蚀。

3. 机油

机油一般是加工设备内部所用的润滑油。机油一般不会单独黏附在金属材料表面,通常以混杂在轧制油中的形态存在。

4. 其他

其他污垢如加压成型所用的压型油,热处理后涂覆的预涂石蜡等。

二、金属材料的脱脂清洗

金属表面的污垢除了氧化层以外,最常见的污垢是油脂。脱除金属表面的油脂污垢,可以用有机溶剂、表面活性剂水溶液和碱溶液清洗,其中最经济的是使用碱洗剂。采用的方法可以是浸泡,也可以用喷射或电解的方法。

(一) 碱洗脱脂

1. 常用碱洗剂的基本组成与要求

碱洗剂的主要成分是氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠、硅酸钠、硼酸钠等碱性或呈碱性的盐,通常清洗剂是含有上述两种或多种组分的混合物。氢氧化钠、碳酸钠等强碱性的物质是碱性的来源。磷酸盐既是碱性的来源,也起着络合钙铁,软化硬水的作用,还起着油污分散剂、溶液 pH 值缓冲剂的作用。硅酸盐、硼酸盐既是碱性来源,又是缓冲剂、缓蚀剂,保护金属免受强碱腐蚀。通常在碱洗剂里还含有羧基羧酸和氨基聚羧酸等有机物添加剂。典型的羧基羧酸包括柠檬酸、二羟基丁二酸、葡萄糖酸、葡萄糖二酸等。还有一些有机物如三乙醇胺、乙二醇、乙二醇单乙醚等也作为添加剂。它们有帮助碱洗剂提高清洗效果的作用。另外通常在碱洗剂中加入少量表面活性剂起乳化、润湿、分散污垢的作用。各种金属脱脂碱洗剂配方分别见表 2-3-15~表 2-3-19。

表 2-3-15 各种金属脱脂碱洗剂的配方(质量分数)/%

成 分	Al		Cu			Fe			Mg		Zn		
	浸 泡	喷 射	浸 泡	喷 射	电 解	浸 泡	喷 射	电 解	浸 泡	喷 射	浸 泡	喷 射	电 解
氢氧化钠	—	—	20	15	15	20	20	55	20	20	—	15	15
碳酸钠	—	—	18	—	—	18	19	8.5	18	29	—	—	—
碳酸氢钠	21	24	—	34	34	—	—	—	—	—	—	35	34
三聚磷酸钠	30	30	—	—	10	20	20	10	20	20	90	10	10
四聚磷酸钠	—	—	20	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
偏硅酸钠(无水)	45	45	30	40	40	30	40	25	30	30	—	40	40
树脂酸钠	—	—	5	—	—	5	—	—	5	—	5	—	—
烷基苯磺酸钠	3	—	5	—	—	5	—	1	5	—	5	—	—
烷基酚聚氧乙烯醚	—	—	2	—	—	2	—	—	2	—	—	—	—
非离子表面活性剂	1	1	—	1	1	—	1	0.5	—	1	—	—	1
反应温度/°C	70	70	85	70	70	95	75	85	95	75	85	75	85
浓度(g/L)	30	7.5	60	7.5	60	60	7.5	60	60	7.5	30	7.5	45

表 2-3-16 各种金属高效脱脂碱洗剂配方(质量分数)/%

成 分	铁			铜和黄铜			铝	
NaOH	16	—	8	—	—	—	—	—
Na ₂ CO ₃	46	10	—	13	46	13	—	13
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	32	—	35	50	—	35	30	50
Na ₄ P ₂ O ₇	—	—	5	—	—	—	—	—
Na ₆ P ₄ O ₁₃	—	—	—	—	—	15	—	—
Na ₄ SiO ₄	—	85	—	—	—	—	—	—
Na ₂ SiO ₃ ·12H ₂ O	—	—	50	30	52	30	65	30
阴离子表面活性剂	4	3	2	5	2	5	5	5
非离子表面活性剂	2	2	—	2	—	2	1	2
反应温度/℃	85~95	85~95	85~95	80~85	80~85	80~85	80~85	80~85
浓度/(g/L)	120	120	120	30~90	30~90	30~90	45~60	35~45

表 2-3-17 钢铁脱脂碱洗剂配方/(g/L)

成 分	1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH	100~150	15	—	15	50	50	75	—
Na ₂ SiO ₃	—	—	5~10	—	—	5~10	—	45
Na ₃ PO ₄	—	80	—	—	—	—	45	45
Na ₂ CO ₃	—	80	—	160	50	50	—	—
NaCN	—	—	—	7	—	—	—	—
表面活性剂	少量	少量	少量	少量	少量	少量	少量	少量

表 2-3-18 铜、黄铜脱脂碱洗剂配方/(g/L)

成 分	1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH	5	—	13	15	40	15	13	—
Na ₂ CO ₃	100	120	40	80	—	40	40	—
Na ₃ PO ₄	100	—	13	80	315	30	13	25
Na ₂ SiO ₃	—	—	6.5	—	—	10	—	—
NaCN	—	—	13	—	—	—	2	—
表面活性剂	少量	少量	少量	少量	少量	少量	少量	少量

表 2-3-19 锌铝脱脂碱洗剂配方/(g/L)

成 分	1	2	3	4
Na_2CO_3	—	50	—	—
Na_3PO_4	—	—	1~5	—
NaHCO_3	45	20	15	—
Na_2SiO_3	—	—	—	10
表面活性剂	1~3	1~3	1~3	5

碱洗剂一般应具有以下几个要求。

a. 高洗净性 要有利于高质量、高附加值产品的生产,有利于高质量制品的稳定加工。

b. 用量要小,可以减少废水处理的负荷。

c. 低毒和分解,要求碱洗的毒性要低,废液容易处理。

d. 低成本,对基体腐蚀要小。

当用浸泡法时碱洗剂含量一般在 3%~8%,而用喷射法清洗时,碱洗剂含量约为 1%。

2. 常用碱洗工艺

碱洗工艺常用的方法有浸泡清洗和喷射清洗两种。

(1) 浸泡清洗

将金属材料浸泡在清洗槽中,使整个表面与碱洗液接触,为提高脱脂效率,可加热及延长清洗时间,也可加快碱洗液的流动速度,如用搅拌机搅拌、循环泵等。

(2) 喷射清洗

利用喷射清洗装置将碱性清洗液喷射到金属表面进行清洗,喷射清洗既有碱洗剂的皂化、乳化作用,也有喷射-冲击作用。喷射压力越大,脱脂作用机械去污力所占比例就越大。

(二) 溶剂脱脂

是利用油污等有机物易溶于有机溶剂的特点,从而使其从金属表面溶解去除。用于清洗的有机溶剂有石油系溶剂、氟化系溶剂和氟碳系溶剂三大类。溶剂清洗可分为冷清洗(又称室温溶剂清洗)和蒸气脱脂清洗两种工艺。

1. 冷清洗

将金属材料浸泡在室温或高于室温的有机溶剂中,使金属材料表面的油污溶解并使其他污垢去除的方法。可采用搅拌喷洗或刷洗等手段,对形状复杂的材料可采用超声波

清洗。

2. 蒸气脱脂

在蒸气清洗槽中,有机溶剂清洗液经加热变成蒸气形成气相区。将清洗对象放置在气相区,黏附在其表面的油污被蒸气溶解、冲洗,当蒸气被冷凝时溶剂连同油污回落到槽体下面的清洗液中,随后溶剂经加热又气化为蒸气与工件接触不断循环作用。

蒸气脱脂使用的有机溶剂一般要有如下特点:溶解油污能力高,有较低的汽化热和比热容,有足够的沸点,化学性质稳定,对待清洗设备不腐蚀、不易燃、不爆、无毒。

蒸气脱脂的设备比较多,一般可分为单一蒸气脱脂设备、蒸气-浸泡组合清洗设备、蒸气-喷射组合清洗设备、蒸气-浸泡-喷射组合清洗设备等四类。

(三)表面活性剂水溶液和混合溶剂脱脂的清洗

1. 表面活性剂脱脂清洗

一般这类清洗剂由表面活性剂、清洗助剂及添加剂组成。表面活性剂由去污力强的阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂复配而成。清洗助剂是三聚磷酸钠等具有碱性的物质,目的是使清洗液具有碱性以提高脱脂能力。表面活性剂不会对金属造成腐蚀,但对陈旧的黏稠油污去除能力差。

2. 混合溶剂脱脂清洗

用于脱脂清洗的混合溶剂有亲油性有机溶剂与表面活性剂混合液,有机溶剂与碱水溶液的混合液等多种形式。当亲油性有机溶剂在表面活性剂水溶液中以乳化或增溶状态存在时,两者发挥协同作用使清洗能力得以更好的发挥。由醇或醚类亲水有机溶剂与碱水溶液形成的混合溶剂的脱脂能力比单独的溶剂脱脂能力大为提高,可燃性却大大降低。另外还有乳化液清洗剂,它是乳化剂使有机溶剂分散到水中形成的混合溶液。这种乳化清洗液中的有机溶剂通常是沸点为60~120℃的石油馏分。乳化剂有阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。为了使乳化剂在有机溶剂中有一定的溶解度,常加入一些水溶性偶合剂。表2-3-20为一种乳化清洗剂配方。

表 2-3-20 乳化清洗剂配方

成 分	配比/%	成 分	配比/%
煤油	67	三乙醇胺	3.6
松节油	22.5	丁基溶纤剂(乙二醇单丁醚)	1.5
月桂酸	5.4		

(四)酸洗脱脂

酸洗剂是一种无机酸、有机酸或酸性盐及表面活性剂组成的清洗剂。用酸洗剂可去

除金属表面的氧化物、油污等。

酸洗脱脂清洗剂的组成 酸洗脱脂剂通常的组成是无机酸溶液,酸与有机溶剂混合液,酸性盐溶液。

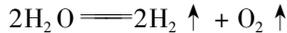
酸洗方法及设备 酸洗可采用浸泡、喷射、刷洗等方法。浸泡设备包括浸泡槽或带有加热和超声波装置的设备。刷洗通常使用刷子、擦洗布等。

(五)电解脱脂清洗

电解脱脂是在特殊配方的碱性溶液中把待清洗材料与电解槽的阴极或阳极相连,在电流的作用下去除油污的清洗。通常电解脱脂是在碱洗脱脂和溶剂脱脂工序之后进行,用于去除尚未清理干净的残余油污。另外也用于金属材料的初级电解清洗,目的在于清除比较严重的油污(比如抛光残余物等)做准备。

1. 电解清洗的机理

在特殊的碱性溶液中发生的电解实际上是:



在阳极产生氧气,在阴极产生氢气,利用氢氧根离子在金属材料表面产生的氧气(或氢气)气泡达到摩擦刷洗作用而吹掉待清洗材料表面的污垢。在溶液中加入各种电解质起到降低电阻的作用,使电解比用纯水容易发生。

2. 电解脱脂清洗工艺

(1)阳极电解脱脂清洗

把待清洗对象挂在电解槽阳极,利用阳极产生的氧气气泡,吹掉待清洗对象上的油污。通常钢铁脱脂清洗采用这种方法。阳极电解脱脂清洗剂配方如表 2-3-21 所示。

表 2-3-21 阳极电解脱脂清洗剂配方

成分	配比/%	成分	配比/%
NaOH	75	Na_2CO_3	14
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	10	表面活性剂	1

使用浓度为 80~100g/L,反应温度 80~90℃,电压 6V,电流密度 7.5~10A/dm²。

(2)阴极电解脱脂清洗

把待清洗对象挂在电解槽的阴极,利用阴极产生氢气气泡吹掉清洗对象上的油污。阴极产生的氢气量是阳极的两倍,因此氢气产生机械擦刷作用及对清洗液的搅拌作用都比阳极电解时的大。另外由于待清洗对象所带的负电荷与污垢的负电荷的排斥作用也利于污垢的清除。这种方法不适合于易产生氢脆的钢铁等金属材料的清洗。阳极电

脱脂清洗剂配方见表 2-3-22 和表 2-3-23 所示。

表 2-3-22 铜和铜合金的电解脱脂清洗剂配方

成 分	配比/%	成 分	配比/%
NaOH	10	Na ₂ CO ₃	41
Na ₅ P ₃ O ₁₀	45	表面活性剂	1

使用浓度为 20 ~ 30g/L ,反应浓度 60 ~ 70℃ ,电压 6V ,电流密度 3 ~ 4A/dm²。

表 2-3-23 锌和铝合金电解脱脂清洗剂配方

成 分	配比/%	成 分	配比/%
Na ₂ CO ₃	49	表面活性剂	1
Na ₅ P ₃ O ₁₀	50		

(3) 更换阴阳极电解脱脂清洗

电解时有时也可采用定时更换阴极和阳极方法 ,每隔一定时间阳极脱脂和阴极脱脂交换一次。一般时间间隔为 10 ~ 30s。

在脱脂清洗中要根据实际情况从上述清洗剂的特点来选择适宜的方法。

三、金属材料的除锈清洗

去除金属材料表面的腐蚀产物的清洗方法称为除锈清洗。通常采用的方法有物理法(包括人工和机械研磨的方法)和化学法(包括酸洗、碱洗、盐溶和超声波法)以及电化学法(电解)。

(一) 磨料喷砂清洗

磨料清洗是用极细的固体微粒借助水流或气流为动力 ,撞击清洗对象表面使腐蚀产物去除的物理清洗方法。磨料喷砂清洗是把干的或悬浮于液体中的磨料定向喷射到金属材料表面的清洗方法。磨料喷砂清洗可以去除金属表面的镀层、氧化皮、干燥污物、涂料等污垢。

干喷砂使用的磨料包括金属切砂、铁丸、玻璃、细砂、干冰等。使用时根据需要选择合适硬度、密度、颗粒大小和形状的磨料。对于较薄的金属材料可选用液体喷砂。通常使用 100 ~ 5000 目的磨料与水混合形成泥浆。加压使泥浆通过喷嘴喷射到待清洗材料上。为防止液体造成金属锈蚀 ,喷砂液中常加有 1% ~ 1.5% 由 Na₅P₃O₁₀、Na₂CO₃、OP 乳化剂等组成的防锈剂。

用于喷砂清洗的设备有三种:不借助空气压力作用的抛砂叶片或转叶轮,利用空气压力作用的喷嘴设备,吸入式(导入式)的喷嘴设备。

(二)酸洗除锈

酸洗是通过浸泡在酸水溶液中去除金属材料表面氧化皮和其他杂质的化学清洗方法。由于酸洗既经济又适合连续作业,所以是去除金属材料尤其是大吨位材料表面腐蚀产物最有效的方法。为抑制酸对金属的腐蚀和氢脆的发生,在酸洗液中加入缓蚀剂和氢脆抑制剂。

(三)熔盐法清理氧化皮

是指待清洗材料与清洗剂混合于一体在高温下进行加热,该清洗剂由固态转变为熔融液态,从而使待清洗表面的氧化皮脱落或转化成易溶于水或酸的化合物。这种方法适用处理常规方法难以去除的污垢。熔盐法去除氧化皮可分为氧化法、电解法和还原法。

1. 氧化法

由于氧化皮与金属基体的热膨胀系数不同,当被清洗材料浸入熔盐时,温度上升至盐熔温度后使氧化皮产生裂纹,熔盐从裂纹浸入并将靠基体的底部低价氧化物氧化成高价的氧化物,由于体积随反应进行而增大,使表层氧化皮膨胀破裂。同时熔盐与氧化皮反应生成水溶性盐而便于在随后的酸洗中清洗。最后用水急冷时,由于温度剧烈变化和产生蒸汽使不溶性膜变得疏松而脱落。这种方法有用途广、操作简单的特点,工业上大量生产的产品如不锈钢,钛金属的圆料、棒料、线材和带材都采用此法处理。

如不锈钢表面含有 73% Fe、18% Cr、9% Ni 的氧化皮在氢氧化钠和硝酸钠盐溶液中发生如下反应:



反应温度 205 ~ 480℃,在二氧化锰催化作用下,反应生成的亚硝酸钠与空气中的氧反应又转化为硝酸钠和 Fe_3O_4 反应,这样生成的 Fe_2O_3 、 CrO_3 等就易去除。

2. 还原法

还原法是用氢气去除氧化皮的方法,也是在熔碱液中进行。在氢氧化钠碱液中金属钠和氢气反应生成氢氧化钠,与浸泡在熔碱液中的金属接触时把氧化皮中的铁、镍、铬的氧化物还原成金属,当金属从熔碱中冷却时,由于锈垢与金属基体间膨胀系数的差异而

残存的氧化皮从金属表面脱落。

还原法的工艺为：氯化钠生成→还原氧化皮→水冷却→酸洗→水洗。

3. 电解法

在既无化学氧化作用又无化学还原作用的熔盐中通入直流电后，熔盐被激活而具有氧化性或还原性。熔盐电解法主要用于除去铸件上的型砂。

(四) 碱液除锈

利用碱液清除氧化皮，既不腐蚀金属基体，也不会产生氢脆，是一种可取的方法。通常把利用络合剂使金属氧化物中的金属离子络合而使锈去除的方法称为碱性除锈法。

表 2-3-24、表 2-3-25 为两种碱性除锈清洗剂的配方。

表 2-3-24 碱性除锈清洗剂配方 (g/L)

成 分	配 方	
	I	II
EDTA	30 ~ 50	—
NaOH	100 ~ 150	150
氰化钠	50 ~ 75	75
焦磷酸钠	—	50
表面活性剂	0.1 ~ 0.2	0.2 ~ 0.7
使用条件	50 ~ 70℃、5 ~ 10A/dm ² 下电解，70 ~ 90℃热溶液加浸泡	

表 2-3-25 美军军标 MIL-C-14460A 规定的除锈用碱性清洗剂/%

成 分		I 型	II 型
葡萄糖酸钠		> 13	—
氢氧化钠 (粉末)		> 25	> 35
起泡剂		> 54	> 4
乙二胺四乙酸四钠		> 7	25 ~ 35
氰化钠		—	25 ~ 35
使用条件	浓度 (g/L)	600	240 ~ 360
	温度/℃	沸点	55 以下

(五) 超声波除锈

通常用 30 ~ 70kHz 超声波，在 40 ~ 60℃ 下，用 5% ~ 20% 酸作除锈剂清洗，使用的酸有盐酸、硫酸、硝酸及其混合酸。

第四章 表面机械处理新工艺、新技术

第一节 磨 光

不同金属工件表面在用不同表面处理方法加工前,需要得到不同的表面状态、有的需要光洁度、有的则需要粗糙度。机械处理是生产中大量应用的一种前处理方法。

一、磨光过程

磨光用的工具是粘有磨料的磨光轮或磨光带。粘在磨光轮或磨光带上的磨料颗粒具有很高的硬度和锋利的棱面。每一个磨粒相当于一个刀齿,每一个棱角相当于一个刀刃,无数个细小的磨粒相当于无数个刀齿和刀刃,不规则地分布在磨光轮或磨光带表面。当磨光轮或磨光带高速旋转时,每一个磨粒都将基体表面刮掉一小片或划出一条刻痕,无数个刃口重复着相同的刮刻过程,经过一定时间加工,最终将基体表面的宏观缺陷、划痕、砂眼、氧化皮等打磨干净、使工件平整、光滑。

磨光过程中还有可能产生下述结果。

1. 摩擦热产生

在基体被磨粒磨光过程中,基体表面会产生弹性变形及塑性变形,并且发生很大的摩擦热,可能令基体表面产生蓝黑色的氧化膜,使工件变形甚至烧伤。

2. 磨粒再生

由于磨粒与基体表面强烈摩擦,除使基体表面被磨掉一层外,磨粒的棱角也被磨平

而变钝,将降低磨粒对基体表面的刮削能力,摩擦力也随之增大,磨粒受力亦增大,导致磨粒破碎。从而产生许多新刀刃,令磨粒“再生”。

磨光操作除个别圆形或规则工件外,一般情况以手工操作为主。

二、磨料

(一)磨料的选择

凡是天然矿物(如石英砂、浮石、氧化铁红等)或人工制造的金刚砂、刚玉等只要具有较高硬度、切削能力和一定的强度、韧性的材料,均可制成磨料。

磨料的选择应根据工件材质、表面原始状态及磨光后的质量要求,选择磨料种类及粒度。磨光磨料特性,用途见表 2-4-1。磨料粒度见表 2-4-2。

表 2-4-1 常用磨料的特性及用途

序号	磨料名称	成分	物理性质				用途
			莫氏硬度	韧性	结构形状	外观	
1	人造金刚砂 (碳化硅)	SiC	9.2	脆	尖锐	紫黑闪光晶粒	铸铁、黄铜、青铜、锌、锡等脆性低强度材料的磨光
2	人造刚玉	Al ₂ O ₃	9.0	较韧	较圆	洁白至灰暗晶粒	可锻铸铁、锰青铜等高强度材料的磨光
3	天然刚玉(金刚砂)	Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 及杂质	7~8	韧	圆粒	灰红至黑色砂粒	一切金属的磨光
4	硅藻土	SiO ₂ 及杂质	6~7	韧	较尖锐	白色至灰红色粉末	通用磨光抛光材料,宜磨光或抛光黄铜、铝等较软金属
5	浮石		6	松脆	无定形	灰黄海绵状块或粉末	适用于软金属及其合金、木材、玻璃、塑料、皮革等的磨光及抛光
6	石英砂	SiO ₂ 及杂质	7	韧	较圆	白至黄色砂粒	通用磨料,可用于磨光、抛光、滚光及喷砂等
7	铁丹	Fe ₂ O ₃ 及杂质	6~7			黄色至黑红色粉末	用于钢、铁、铅等材料的磨光与抛光
8	抛光用石灰	CaO				白色块状	一切金属的抛光
9	氧化铬	Cr ₂ O ₃				灰绿色粉末	不锈钢、铬等的抛光

表 2-4-2 磨料的粒度及颗粒尺寸

种类	粒度号	基本颗粒尺寸范围/ μm	种类	粒度号	基本颗粒尺寸范围/ μm
磨粒	8 [#]	3150 ~ 2500	磨粉	180 [#]	80 ~ 63
	10 [#]	2500 ~ 2000		240 [#]	63 ~ 50
	12 [#]	2000 ~ 1600		280 [#]	50 ~ 40
	14 [#]	1600 ~ 1250	微粉	W ₄₀	40 ~ 28
	16 [#]	1250 ~ 1000		W ₂₈	28 ~ 20
	20 [#]	1000 ~ 800		W ₂₀	20 ~ 14
	24 [#]	800 ~ 630		W ₁₄	14 ~ 10
	30 [#]	630 ~ 500		W ₁₀	10 ~ 7
	36 [#]	500 ~ 400		W ₇	7 ~ 5
	46 [#]	400 ~ 315	W ₅	5 ~ 3.5	
	60 [#]	315 ~ 250	超精微粉	W _{3.5}	3.5 ~ 2.5
	70 [#]	250 ~ 200		W _{2.5}	2.5 ~ 1.5
80 [#]	200 ~ 160	W _{1.5}		1.5 ~ 1.0	
		W ₁		1.0 ~ 0.5	
磨粉	100 [#]	160 ~ 125		W _{0.5}	0.5 以下
	120 [#]	125 ~ 100			
	150 [#]	100 ~ 80			

磨料和磨粉的粒度用筛分法测定,号数越大,颗粒越小。微粉和超精微粉的粒度用显微镜分析法测定,用基本颗粒的最大宽度(μm)确定粒度号,号数越小,颗粒越小。

电镀预处理磨光时,一般先用 120[#] ~ 280[#] 人造金刚砂或刚玉等较硬的材料粗磨。再用细粒的金刚砂、浮石等进行细磨,依次加大磨粒号数,由粗到细分几道工序进行磨光。若基体表面原始状态很粗糙,则应先用比 120[#] 更粗的磨料进行粗磨。

(二)磨光速度的选择

磨光轮(或带)旋转的圆周速度与磨光效果关系密切,应根据基体的材料种类和对表面的质量要求选择磨光速度。基体金属材料越硬,对表面光洁度要求越高,磨光速度应该越大。但过大的圆周速度会使磨光轮的使用寿命降低;而磨光速度太小时,生产效率低,表面质量差,因此应选择适当的圆周速度。

磨光轮的圆周速度可按下式计算:

$$V = \frac{\pi dn}{60}$$

式中 V ——圆周速度, m/s ;

d ——磨光轮直径, m ;

n ——磨光轮转速, r/min ;

π ——圆周率 $\pi = 3.1416$ 。

由上式可知增大磨光轮直径和提高转速都可以提高圆周速度。

表 2-4-3 给出了推荐的磨光速度。不同直径磨光轮的圆周速度与转速的关系可以从表 2-4-4 中查得。

表 2-4-3 不同基材适宜的磨光速度

基体材料	适宜的线速度/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	基体材料	适宜的线速度/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
钢 形状复杂的零件	18 ~ 30	铜及铜合金、银	14 ~ 18
形状简单的零件	18 ~ 30	铝、锌、锡、铅及其合金	10 ~ 14
铸铁、镍、铬	18 ~ 30	塑料	10 ~ 15

表 2-4-4 线速度与轮直径及转速的关系

线速度/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 转速/ $r\cdot\text{min}^{-1}$	轮直径/mm								
	100	200	300	400	500	600	700	800	
800	4.2	8.4	12.6	16.7	20.9	25.1	29.3	33.5	
1000	5.2	10.4	15.7	20.9	26.2	31.4	36.6	41.9	
1200	6.3	12.6	18.8	25.1	31.4	37.7	44.0	50.3	
1400	7.3	14.7	22.0	29.3	36.6	44.0	51.3	58.6	
1600	8.4	16.8	25.1	33.5	41.9	50.3	58.6	67.0	
1800	9.4	18.8	28.3	37.7	47.1	56.5	65.9	75.4	
2000	10.4	20.9	36.4	41.9	52.3	62.8	73.3	83.8	
2200	11.5	23.0	34.5	46.1	57.6	69.1	80.6	92.2	
2400	12.6	25.1	37.7	50.2	62.8	75.4	87.9	100.5	
2600	13.6	27.2	40.8	54.4	68.0	81.7	95.2	108.9	
2800	14.7	29.3	44.0	58.6	73.3	88.0	102.6	117.3	
3000	15.7	31.4	47.1	62.8	78.5	94.2	109.9	125.7	

三、磨光轮

(一)磨光轮结构

磨光轮是用棉布、特种纸、毛毡、呢绒线、皮革或其他纤维制的圆片外包上皮革心,用压制法、胶合法或缝合法制成。这些材料使磨光轮有一定的弹性。

(二)磨光轮种类

根据所用材料的不同,磨光轮分为软轮和硬轮两种。基体材料硬、形状简单时,选用硬轮磨光;基体软、形状复杂时,选用弹性大的软轮磨光。磨光轮的规格及型号见表 2-4-5。

表 2-4-5 磨光轮的规格及型号

规格		单片层数	针码/针·dm ⁻¹	中心孔直径/mm
外径/mm	厚度/mm			
150~750	6~150	18~35	2~3	20~100

四、磨光带

磨光带由安装在电机轴上的接触轮带动。另一从动轮使其具有一定的张力,以便对基体进行磨光。

(一)磨光带结构

磨光带由衬底、黏结剂和磨料三部分组成。衬底用 1~3 层不同类型的纸或布制成;黏结剂一般用合成树脂、骨胶或皮胶;磨料则按需要选用。

(二)磨光带磨光优点

1. 磨削面积大、因此磨光带比磨光轮使用寿命长。操作时磨光带的工作面不断变化、冷却快。便于手持工件、工件的温度也较低,因此变形小。
2. 用接触轮来调节磨光带的松紧,可对不同工件进行磨光。
3. 使用很软的半充气的接触轮,可磨光形状复杂的工件。
4. 采用合成树脂黏结磨料的磨光带,可进行湿磨。

(三)接触轮

根据不同的用途,采用不同的材料制造出不同种类、不同用途的接触轮。接触轮越硬,基体表面的磨削量越大;基体表面越粗糙,磨光带上的磨料损耗越快。常用接触轮的种类及特性见表 2-4-6。

表 2-4-6 接触轮的种类与特性

序号	类型	材料	特性与用途	硬度 ^①
1	滚花或螺旋槽轮	钢	很硬,对基体的磨削量大、少用	HRC52~55

序号	类型	材料	特性与用途	硬度 ^①
2	齿形轮	橡胶	硬轮,对基体磨削量大,用于粗磨	70~90
3	标准锯齿轮	橡胶 ^②	用于粗磨或中磨,能得到较粗糙低或中等粗糙度的表面	30~50
4	X形锯齿轮	橡胶	用于中磨,轮子挠性较好,用于较复杂零件的磨光	30~60
5	平面轮	橡胶	用于平面的磨光	20~40
6	柔性轮	紧压帆布	根据轮子硬度的不同,可得到从中等粗糙度到相当光滑的表面	软、中、硬 ^③
7	柔性轮	涂橡胶的帆布	对基体有一定的磨削量	中等
8	柔性轮	实心帆布	选用不同硬度的轮子,可用于各类磨光,在零件上不会留下痕迹,成本低	软、中、硬
9	柔性轮	轮毂为皮革轮壳为帆布	用于精磨,成本低	软
10	充气轮	充气的橡胶	外形可变化,适于磨光形状复杂的基体,根据硬度的不同,可得到不同粗糙度的表面	硬度由压缩空气压力控制
11	泡沫塑料轮	泡沫塑料	用于精磨	很软

①除序号1外,都是橡胶硬度;②也可用硬橡胶做轮毂,软橡胶做轮壳;③根据帆布的不同密度,可制成软、中、硬的轮子。

(四)用磨光带磨光时工艺参数选择

根据基体材料、形状及表面状态,选择磨光带、接触轮及其他工艺参数。表2-4-7给出常用磨光带磨光时的工艺条件。

采用磨光带磨光时,除遵守表2-4-7的要求外,应注意调整磨光带的张力。用硬接触轮时,磨光带要张紧些;用软接触轮时,应松一些,否而会失去软接触轮的柔软作用,容易划伤基体。

表 2-4-7 磨光带的推荐工艺

基体材料	磨光要求	磨料		磨带速度/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	润滑要求	接触轮	
		类型	粒度/目			材质	硬度
普通钢	粗磨	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	20~60	4~7	干磨	轮齿、锯齿平面	70~90
	中磨	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	80~150	4~7	干磨 稀油或稠油润滑	橡胶、帆布	40~70
	细磨	Al_2O_3	180~320	4~7	抛光油润滑	平面橡胶、帆布	软
不锈钢	粗磨	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	36~60	3~5	干磨	轮齿、锯齿	70~95
	中磨	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	80~150	3~5	干磨或稀油润滑	平面橡胶	40~70
	细磨	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$	180~240	3~5	稠油或抛光油润滑	平面橡胶或帆布	软
铸铁	粗磨	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	24~60	2~5	干磨	轮齿、锯齿	70~95
	中磨	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	80~150	2~5	干磨	轮齿、平面橡胶	40~70
	细磨	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	150~240	2~5	稀油润滑	平面橡胶	30~50
铝	粗磨	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	24~80	4~7	稀油润滑	轮齿、锯齿	70~95
	中磨	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$	100~180	4~7	稀油润滑	平面橡胶	40~70
	细磨	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$	220~320	4~7	稀或稠油润滑	平面橡胶或帆布	软
铜	粗磨	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$	36~80	3~7	稀油润滑	轮齿、锯齿	70~95
	中磨	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$	100~150	3~7	稀油润滑	平面橡胶	40~70
	细磨	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$	180~320	3~7	稀油或稠油润滑	平面橡胶或帆布	软
有色金属铸模	粗磨	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	24~80	5~7	稀油润滑	锯齿或平面橡胶	70~95
	中磨	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$	100~180	5~7	稀油润滑	平面橡胶或帆布	40~70
	细磨	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$	220~320	5~7	稀油或稠油润滑	平面橡胶或帆布	软
钛	粗磨	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	36~60	1~2.5	干磨	轮齿、锯齿	70~95
	中磨	SiC	80~120	1~2.5	稀油润滑	轮齿、锯齿或平面橡胶	40~7
	细磨	SiC	150~240	1~2.5	稀油润滑	平面橡胶、帆布	软

注：1. 为测量橡胶的钢轨硬度计的测量值 2. $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 是人造磨料。

五、磨光润滑剂

在磨光轮或带上涂润滑剂可延长使用寿命,防止软金属粘在磨粒上,降低被磨表面的光滑度。应根据被抛光材料的类型和对表面粗糙度的要求选择润滑剂。磨光轮常用的润滑剂一般用动物油、脂肪酸和蜡制成,其熔点较高,有时也可采用抛光膏代替。

磨光带可采用稀油或稠油润滑。稀油黏度低,主要用于防止被磨光的软金属粘在磨粒上,并防止磨屑滞留在磨光带上。稠油黏度高,可降低磨光表面的粗糙度,防止磨屑堵

塞磨光带, 并起散热作用。

使用润滑剂时应注意事项如下: ①勤加、少加, 一次不可加得太多, 以免浪费; ②不能使用闪点太低的润滑剂, 防止磨光时着火。

第二节 抛 光

抛光的目的是提高制品的表面光洁度, 进一步除去制品表面的细微缺陷, 为后续表面处理(如电镀、化学镀等)做好准备。

一、抛光过程

可以手工抛光, 也可以在抛光机上进行。抛光机上装有抛光轮。当抛光轮高速旋转时, 基体与布轮摩擦产生的高温使基体塑性提高, 在抛光力作用下, 基体表面产生塑性变形, 凸起部分被压低, 并向凹处流动, 令表面粗糙度降低。另外, 抛光膏的化学成分在抛光时对周围介质起作用, 大大加强了抛光效果。

大多数金属材料表面都有一层氧化膜, 在抛光过程中, 每抛光一层氧化膜(其过程约 0.5s)还会再新生一层氧化膜, 其厚度约 $0.0014\mu\text{m}$ 左右, 然后再被抛光去掉, 如此反复下去, 最后得到有光泽的表面。

二、抛光轮、抛光膏和抛光液

(一) 抛光轮

抛光轮一般用棉布、细毛毡、皮革或特种纸制作。抛光轮的硬度与缝合线的距离及材料有关。抛光轮的种类见表 2-4-8, 抛光轮的规格与型号见表 2-4-9。

表 2-4-8 抛光轮的种类

种 类	特 点	用 途
非缝合式	整布轮, 多用细、软棉布制作	抛光形状复杂的零件、小零件及最后精抛光
缝合式	多用粗平布、麻布及细平布等制作, 缝线多采用同心圆形, 也可采用螺旋形、直辐射形等	各种镀层及形状较简单的制品的抛光
风冷布轮	45°斜裁法, 呈环形皱褶状, 中间装有金属圆盘, 具有通风、散热降温等特点	宜用于大件平面、大件圆管等制品的抛光

表 2-4-9 抛光轮的规格与型号

名称	单位	规格		单片 层数	缝线针码 /针·dm ⁻²	中心孔 径/mm	皮线尺 寸/mm	行距 /道·dm ⁻²
		外径/mm	厚度/mm					
整布轮	个	100~460	20~300			20	50~90	
抛光单片	片	300~500		18	2.5			
普通单片	片	300~460		18	3			2.7~3
加密单片	片	300~460		18	3			4.5~4.8
英密单片	片	300~460		18	3			1
异形布轮	个							
整纸抛光轮	个	200~700	15~90					
纸布混合抛光轮	个	200~700	15~90					

注 缝合式布轮大多由“单片”组合而成,厚度根据生产需要决定。

(二) 抛光膏

抛光膏由微细颗粒的磨料、各类油脂及辅助材料制成。应根据需抛光的镀层及金属来选用抛光膏。常用的抛光膏的性能及用途见表 2-4-10,配方见表 2-4-11~表 2-4-14。

表 2-4-10 常用抛光膏的性能及用途

抛光膏类型	特点	用途
白抛光膏	由氧化钙、少量氧化镁及黏结剂制成,粒度小而 不锐利,长期存放易风化变质	抛光较软的金属及塑料,如镍、铜、铝及其 合金、有机玻璃、胶木等
红抛光膏	由氧化铁、氧化铝和黏结剂制成,硬度中等	抛光一般钢铁零件,铝、铅零件的粗抛光
绿抛光膏	由氧化铬和黏结剂制成,硬而锐利,磨削能力强	抛光硬质合金钢、铬层和不锈钢

表 2-4-11 抛光膏原料的性能及规格要求

原料名称	性能	规格要求
硬脂酸	直链状饱和脂肪酸,白色或微黄色,微有牛油气味,相对 密度 0.847,熔点 69℃,溶于醇、乙醚、CS ₂ 、CCl ₄ 等溶剂,微 溶于水	熔点 ≥ 52℃,不含游离酸及杂质
动物油	黄色固体,有特殊气味,相对密度 0.936~0.953,凝固点 27~28℃,熔点 40℃以上	熔点 40℃以上

第二篇 表面预处理新工艺、新技术

原料名称	性能	规格要求
植物油	液体油状物,能起皂化反应	杂质含量不能过高
石蜡	直链状烷属烃类,白色或黄色,无臭、无味,相对密度一般为 0.880~0.915,含油量 0.8%~5.0%	熔点 48~58℃
油酸	含有一个不饱和双键的脂肪酸,黄至红色液体,有似猪油的气味	熔点 13℃以上
松香	浅黄色,透明,呈玻璃状,性脆,不溶于水,有特殊气味	一级工业品
气缸油	由石蜡分馏出的油制成	11#、24#
长石粉	主要成分为 K、Na、Ca 的铝硅酸盐,相对密度 2.54~2.76,硬度 6~6.5,白色、灰色或红色粉末	含水量 ≤ 0.5%; Al ₂ O ₃ ≥ 26%, 200 目筛余物 ≤ 0.5
氧化铁红	红色无定形粉末,相对密度 5.12~5.24,不溶于水,溶于盐酸	Fe ₂ O ₃ ≥ 98%
抛光用石灰	白色固体或粉末状,相对密度 3.35,在空气中吸收 CO ₂ 生成 CaCO ₃ ,可与水化合生成 Ca(OH) ₂	质量均匀,无杂质, MgO ≥ 35%
白泥	瓷粉或高岭土,灰色或白色,微细晶体,质软,相对密度 2.54~2.60,易分散于水或其他液体中	含水量 ≤ 1%, 粒度 200 目以上
铬绿	成分为 Cr ₂ O ₃ ,深绿色六角晶体,相对密度 5.2,不溶于水、酸、碱,熔点 1990℃	含水量 ≤ 1%,均匀无杂质,粒度 200 目以上

表 2-4-12 白抛光膏的配方

含量(质量分数) %	编 号			
		1	2	3
原料名称				
硬脂酸		15.23	13.28	12.2
石蜡		6.46	4.01	4.7
动物油		1.87		
植物油		3.35		
硬化油			1.95	2.4
米糠油			6.45	5.8
抛光用石灰		73.09	74.31	74.9

注:抛光膏易风化变质,不能长期存放。

表 2-4-13 绿抛光膏的配方

含量(质量分数) %	编 号				
		1	2	3	
原料名称					
三压硬脂酸		14.8	14.8	18.2	18.2
二压硬脂酸		11.8	11.8	12.1	12.1
脂肪酸		6	6	2.3	2.3
油酸		0.7	0.7	1.5	1.5
氧化铬		66.7	39.7	43.8	24.4
氧化铝				22.1	15.4
白泥			27		26.1

表 2-4-14 红抛光膏的配方

含量(质量分数) %	编 号			
		1	2	3
原料名称				
硬脂酸		1.75		
二压硬脂酸			2.24	0.78
次二压硬脂酸				4.4
脂肪酸		1.75	4.48	0.83
石蜡		8.86		0.39
地蜡			1.12	3.26
白蜡			1.12	
动物油		2.18		4
植物油				4.7
气缸油		2.79		
硬化油			1.35	1.76
美丰油			1.35	
糠油			3.50	
硬杂油			4.28	
松香		2.88	2.93	3.20
石灰		0.66		0.67
熟石灰			0.69	
高碳酸		0.9		
氧化铁		0.66	0.69	0.68
红丹			0.45	
长石粉		76.69	75.8	75.33

(三) 抛光轮圆周速度的选择

正确地选择抛光轮圆周速度是保证质量的重要因素。通常,抛光轮的圆周速度应比磨光轮的圆周速度大。应根据基体或镀层材料及抛光要求选择抛光轮的圆周速度。一般在粗抛光时,选用较大的圆周速度,精抛光时选用较小的圆周速度。抛光轮的圆周速度可按表 2-4-15 选用。抛光时,把零件压在抛光轮的适当部位,其用力大小,抛光时间的长短,手的动作,全凭抛光工的实际经验。

表 2-4-15 抛光轮的圆周速度

被抛光的材料	四周速度/ $m \cdot s^{-1}$	被抛光的材料	四周速度/ $m \cdot s^{-1}$
钢 形状复杂的制品	20 ~ 25	铜及其合金、银	20 ~ 30
形状简单的制品	30 ~ 35	锌、铝、锡、铅及其合金	18 ~ 25
铸铁、镍、铬	30 ~ 35		

(四) 抛光液

抛光液的用途与抛光膏相同。由抛光磨料及在室温时为液态的油或水组成。使用时用加压供料箱、高位供料箱或泵将抛光液压入喷枪,再喷至抛光轮上。供料箱的高度、压力及泵的功率由抛光液的黏度及流量决定。和抛光膏相比,因抛光液可根据需要连续不断地供给,可降低抛光轮的磨损,提高抛光轮的寿命,而且零件表面不会留下过多的抛光液,还能提高抛光效率。

三、塑料的磨光与抛光

通常注塑成型的塑料制品表面都比较平滑,不需进行磨光或抛光。但对表面质量要求很高的产品或产品上的浇口、飞边影响美观时,才需磨光与抛光。操作时必须考虑塑料硬度低、耐热性差这个特点,防止工件因摩擦热大变形。

去浇口与飞边时,一般用碳化硅磨光带磨光。碳化硅粒度从粗到细依次递减,磨光速度为 15 ~ 25m/s。使用磨光轮时,速度应更低些,约 10 ~ 15m/s。热固性塑料既可干磨也可湿磨,但热塑性塑料因耐热性差,最好湿磨。

抛光时应选用白抛光膏或磨料细而软的抛光液。应该用软抛光轮,并最好采用有风冷作用的皱褶式抛光轮。抛光时压力要小,速度在 10 ~ 15m/s 左右,尽量防止塑料过热。

第三节 成批光饰

成批光饰是将被处理的零件与磨料、水和化学促进剂一起放在专用的容器里面进行表面加工的工艺方法。它用于除锈、除油、去毛刺,使锐角与棱边倒圆,降低表面粗糙度等。

成批光饰的特点是一次可以处理很多零件,效率高,质量稳定,成本较低,可用于很多形状的金属或非金属零件的光饰加工。根据工艺方法的不同,成批光饰可分为普通滚光、振动光饰、旋转光饰、离心盘光饰、离心滚光等。这些方法的优缺点见表 2-4-16。

表 2-4-16 不同成批光饰方法的比较

光饰方法		优点	缺点	
普通光饰	普通滚光	成本低,设备简单、易维修	速度慢,零件尺寸受限制,加工过程中检查零件必须停车	
	振动光饰	筒形振动机	加工速度较快,零件尺寸不受限制,可在加工过程中检查零件	速度比高能光饰慢
		碗形振动机	磨削比较柔和,可得到质量比筒形振动机高而清洁的光饰表面,可在加工过程中检查零件	速度比筒形振动机慢,零件尺寸受限制
高能光饰	离心滚光	速度快,零件间的碰撞小,可处理脆而精密的零件,能提高基本材料的疲劳强度	只能处理小零件,设备成本高,不能在加工过程中检查零件	
	离心盘光饰	速度快,可在加工过程中检查零件	设备成本高,零件尺寸受限制	
	旋转光饰	速度很慢,零件不发生碰撞	零件尺寸和形状受限制,每次加工的零件数量受限制,生产成本低	

除以上 5 种成批光饰工艺外,还有振动旋转滚光、往复式光饰、化学加速离心滚光、电化学加速成批光饰等工艺方法,但目前应用较少。

一、磨削介质

成批光饰大都采用湿态抛光,使用的磨削介质由磨料、化学促进剂和水组成。有时也采用干态抛光,此时磨削介质只采用磨料。

(一)磨料

1. 天然磨料

用得最多的天然磨料是金刚砂,它的硬度高,磨削能力强。其他天然磨料有花岗岩、大理石和石灰石的颗粒,以及建筑用的河砂等。后几种因强度低,使用时容易破碎,寿命低,且容易产生堵塞,用得较少。

2. 烧结磨料

常用的烧结磨料以氧化铝和碳化硅为主,其磨削能力比天然磨料强,可获得光饰质量很高的表面。

3. 预成形磨料

这类磨料有两种类型:一种是烧制的陶瓷磨料;另一种是用树脂黏结的磨料。这类磨料可制成圆形、方形、三角形、圆锥形、圆柱形等。每种形状的磨料都有大小不同的几种规格。

4. 钢质磨料

可使用硬质钢珠、铁钉头或型钢头做磨料,它们的强度高,使用时不易破碎,光饰质量好。

5. 动植物磨料

常用的有玉米芯、胡桃壳、桃核、锯末、碎毛毡和碎皮革。它们主要用于干法热滚磨,对已光饰处理过的零件进行最后的抛光干燥。有时也可与前面的磨料混合使用。

(二)化学促进剂

通常采用中性或弱碱性的清洗剂做化学促进剂。湿态光饰时磨削介质中才加化学促进剂。其作用如下:①使零件和磨料更清洁;②使零件和磨料表面润滑,防止磨料黏结成团;③防止零件和磨料生锈。

(三)磨削介质的选择

1. 磨料的选择

应根据被加工零件的基体材料及抛光要求来选择磨料的类型、形状和颗粒大小,通常还需要经过试验后的抛光效果才能最后决定。

通常金属零件抛光时采用硬质磨料,塑料等软质零件抛光时采用动植物和硬质磨料的混合物。对光饰质量要求高的表面进行抛光时,应使用形状比较圆滑的磨料。磨料的大小应比零件内孔的 $1/3$ 还小,但不能太小,以免孔被磨料堵塞。

为提高光饰效果和生产效率,应选择合适的磨料与零件的体积比。若比值过低,则表面光饰质量不好;若比值过高,则效率低,可根据被抛光零件的材质和形状按表2-4-

17 给出的数据计算合适的磨料与零件的体积比。

表 2-4-17 普通滚光与振动光饰的磨料零件体积比

因素	比值		
	1	2	3
材料	钢、铁	铜、锌	铝
形状	简单	较复杂	复杂
光饰要求	去刀痕、毛刺	去氧化层、倒角	抛光
零件使用要求	装饰	结构件	受力件
零件电镀的种类	防护性	功能性	装饰性
每个零件的质量/g	30 ~ 120	30 ~ 240	> 240

根据给定因素,从表中查得与某一因素对应的值,然后相加,所得的和就是磨料/零件的体积比。例如:某零件为钢制结构件,形状较复杂,需获得抛光表面,采用功能性电镀,单位质量为 50g,从表中查得相应的单项比值相加的结果如下:

$$\text{该零件的磨料/零件体积比} = 1 + 2 + 3 + 2 + 2 = 10$$

即该零件采用普通滚光或振动光饰时,合适的磨料与零件的体积比为 10,即磨料的体积应该是零件的体积的 10 倍才能获得较好的抛光效果。如果遇到较难处理的情况,可适当加大比值。对于其他光饰方法也可参考表 2-4-17,并经试验选定磨料与零件体积比。

2. 化学促进剂的选择

常用的化学促进剂是肥皂、皂角粉、洗衣粉及表面活性清洗剂。应根据不同的基质材料选用相应的除油溶液。湿态光饰时磨削介质中才加化学促进剂,其作用主要是:①使零件和磨料更清洁,并防止其生锈;②使零件和磨料表面润滑,防止磨料黏结成团。

二、普通滚光

普通滚光是将零件和磨削介质放在滚筒中并进行低速旋转,依靠零件和磨料的相对摩擦进行光饰处理的工艺过程。滚光时,零件各部位的磨削程度不一样,其顺序是锐角 > 棱边 > 外表面 > 内表面,零件深的小孔内表面很难滚光。滚光设备成本低,但滚光时间长,主要适用于小型零件。

(一) 滚筒

滚筒从形状上可分为圆柱形和多棱柱形两种。以多棱柱形滚筒较好。由于多边

棱柱形滚筒的筒壁与中心轴的半径各处不同,因此零件随筒壁旋转时有很大的角度变化,在筒中经常变换位置、相互碰撞和摩擦的机会增多,因此可缩短滚光时间,提高滚光质量,故目前采用较多。

滚筒的大小主要按滚筒的直径和长度区分,直径可在 300 ~ 800mm 间变化,长度可在 600 ~ 800mm 或 800 ~ 1500mm 间变化。在允许条件下,尽量选择大滚筒。由于装载量大,压力大,摩擦力大,可缩短滚光时间,提高生产效率。但也不能太大,否则会划伤零件。为了提高产量,不能无限制地加大滚筒直径,而是加长滚筒长度,这样既可加大容积,又不致划伤零件。常用的滚筒有以下几种。

1. 倾斜式开口滚筒

这种滚筒是多边形棱柱体,倾斜安装,工作时滚筒绕与水平面成一定倾角的中心线转动。磨光能力差,用于轻度滚光。有时将木屑或其他吸水材料与零件一起滚动,对零件有干燥作用。

2. 卧式封闭滚筒

这种滚筒为六边或八边形棱柱,零件与磨削介质从开口处装入后,盖紧密封盖,绕水平轴旋转滚光。这种方式应用最广。

3. 卧式浸没滚筒

这种滚筒也是卧式安装,筒体可为圆柱形或六至八边棱柱形,筒体表面钻有很多孔,工作时滚筒浸在装有磨削介质的槽中绕水平轴转动。其特点是滚磨下来的锈蚀及其他污物很容易从筒壁上的孔中流出来,可以减小零件滚光后的清洗工作量。为了防止不同类型的零件混在一起,可将卧式封闭滚筒和浸没滚筒内分成几个隔段,分装不同的零件,同时在一台设备内滚光。

(二) 滚光参数的选择

滚光的参数包括装载量、滚筒转速和滚动时间,可按下述条件选定。

1. 装载量

零件装载量一般占滚筒体积的 75%,最少不能少于 30%。若装载量过高,滚筒旋转时,工件与工件和磨料间的相对运动小,滚磨作用弱,滚光时间延长;若装载量太小,则零件间碰撞严重,表面粗糙。

2. 滚筒转速

滚筒转速与磨削量成正比,但转速超过一定数值后又下降,这是因为滚筒转速过高时,零件在离心力作用下将紧贴在筒壁上,因而减少了零件相互摩擦的机会,产生磨削量减少的结果。滚筒的适当转速应控制在 20 ~ 45r/min 之间,滚筒粗,零件重或壁薄时取

下限。

3. 磨料与滚光液

为了使零件表面,特别是表面的低凹处获得光泽,可在滚光时加入磨料。常用的磨料有铁屑、钉子头、石英砂、碎皮革、浮石、陶瓷片等。磨料的尺寸应接近零件孔径的 $1/3$ 较好。滚光铜制零件和钢铁零件的磨料应分开存放,不能混用。当零件表面有少量油污时,滚光时可加入少量的碳酸钠、肥皂、皂荚粉、洗衣粉、金属清洗剂或乳化剂等。若零件表面有锈时,可加入稀硫酸或稀盐酸。零件装载量,加上磨料和溶液的总体积应等于滚筒体积的 $80\% \sim 90\%$ 。不同金属材料常用的滚光液配方见表 2-4-18。

表 2-4-18 不同金属材料滚光液配方

配方成分/ $g \cdot L^{-1}$	黑色金属	铜及其合金	锌及其合金
硫酸	15 ~ 25	5 ~ 10	0.5 ~ 1.0
皂荚粉	3 ~ 10	2 ~ 3	2 ~ 5
石英砂	30 ~ 50	10 ~ 20	5 ~ 10
滚光时间/h	1 ~ 3	2 ~ 3	2 ~ 4

当黑色金属上油较多时,可采用下述配方的滚光液:氢氧化钠为 $20 \sim 30g/L$;皂角为 $3 \sim 5g/L$ 。滚光时间为 $1 \sim 2h$ 。

为了提高小零件的表面光洁度,先将小零件除油、浸蚀后,再加下述配方的滚光料,进行干式滚光,效果较好。干式滚光液配方如下:

棉花子	$60 \sim 80$ (质量分数) $\%$	氧化铁红(主要成分是 Fe_2O_3)	
木屑(或谷壳)		χ (质量分数) $\%$	
	$15 \sim 18$ (质量分数) $\%$	油酸	$1 \sim \chi$ (质量分数) $\%$

4. 滚光时间

根据零件表面的原始状态和滚光后的质量要求,决定滚光时间,可在几小时到几天内变化。通常都根据经验选定,经试验后最后确定。下面是滚光时间的经验数据:

钢质冲压件	2 ~ 8h	铸钢件	30 ~ 40h
机加工件	2 ~ 4h	灰生铁铸件	50 ~ 80h
有色金属铸件(如黄铜)	10 ~ 15h		

三、振动光饰

振动光饰时,把零件放在装有弹簧的筒形或碗形开口容器内,通过特殊装置让容器上下和左右振动,使零件与磨削介质相互摩擦完成光饰加工任务。为了使容器振动,可

在容器底部装上电机,用电机带动有偏心重块的驱动轴来实现,还可采用工作频率为 50 ~ 60Hz 的电磁系统来产生振动。

振动光饰的效率比滚光高得多,它可以加工较大的零件,还可以在加工过程中检查零件的表面质量。

振动光饰的质量取决于振动频率和振幅。振动频率是 15 ~ 50Hz,振幅是 10 ~ 20mm。常用的振动频率是 20 ~ 30Hz,振幅是 3 ~ 6mm。

振动光饰不适于加工精密和脆性零件,也不能获得表面粗糙度很低的表面。

(一)筒形振动机

筒形振动机的结构有 3 种,如图 2-4-1 所示。图 2-4-1 中(b)(c)两种筒形振动机工作时,零件按图中箭头指示方向不断旋转,不产生回流现象,磨料与工件间相对摩擦较均匀,光饰效果较好。可抛光长达 12m、宽达 2m 的大型零件和形状复杂的零件。在加工过程中,可方便地检查抛光质量,并随时更换零件。

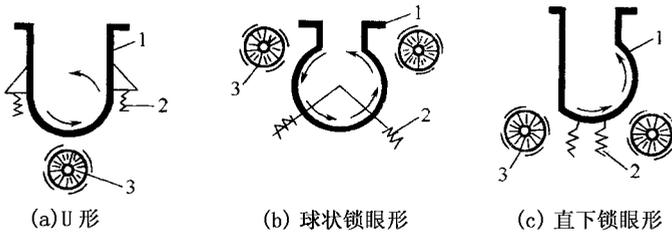


图 2-4-1 筒形振动机结构示意图

1—筒体 2—弹簧 3—带偏心重块的驱动系统

(二)碗形振动机

碗形振动机的结构如图 2-4-2 所示。当安装在弹簧上的一个碗形或轮胎形容器,由装有偏心重块的垂直轴驱动时,零件将与磨削介质在容器中按一定的方向做螺旋运动,零件与磨料的相对运动比筒形振动机的作用柔和。

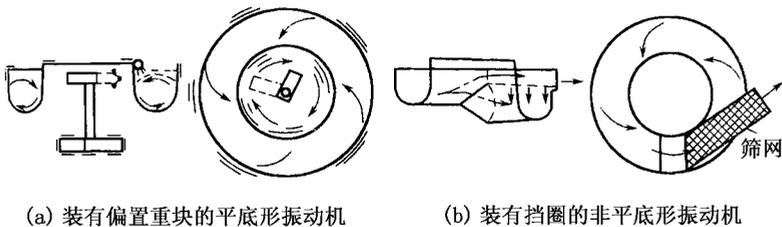


图 2-4-2 碗形振动机结构示意图

四、离心滚光

离心滚光工艺示意图见图 2-4-3。它是在一个转塔里面放着一些装着零件和磨削介质的转筒,当转塔高速旋转时,转筒将以较低的速度反方向旋转。转塔旋转时可产生 0.9N 的离心力,此力使转筒中的零件和磨料压在一起,而转筒的旋转则使磨料与零件相互摩擦,从而达到去毛刺和表面光饰的目的。

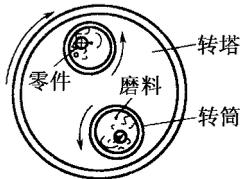


图 2-4-3 离心滚光示意图

离心滚光的效率很高,加工时间通常是振动光饰的 1/50。抛光时零件间的碰撞小,不同批次的抛光质量一致性好,即使是易碎零件也能获得较高的尺寸精度和高的光饰质量。

离心滚光的另一特点是能使零件表面产生很高的压应力,可提高零件的疲劳强度。这个优点对于轴承、飞机发动机零件、弹簧、压缩机和泵的零件是很重要的。它的效果通常比用其他光饰方法处理后再进行抛光处理的效果好,成本低,效率更高。

改变转塔和转筒的旋转速度,可得到不同的效果。例如采用硬度高磨损低的磨料在高速运转时,可去毛刺;在低速运转时则可光饰表面,因此可将两个工序合在一起进行,抛光时只要先高速转动,然后再低速转动就行。

如果采用普通滚光或振动光饰在 1h 内能获得满意的加工质量时,则采用这两种方法是经济的,如果用上述方法的加工时间很长,或被加工的零件种类很多,要求零件表面有高的压应力,或加工的零件很精密,则采用离心滚光工艺更经济。

五、离心盘光饰

离心盘光饰的原理见图 2-4-4。

离心盘光饰机是一个在固定不动的圆柱筒下部装有一个高速旋转的(约 10m/s)碗形盘,零件和磨削介质放在圆筒内。当碗形盘旋转时,装载物会沿筒壁向上运动,然后靠零件的自重,从筒的中心落到离心盘中,装载物按图中箭头所示方向不断运动,从而对零件产生抛光。加工后,装载物从盘上的侧门取出,用筛网或电磁吸盘使零件与磨削介质

分离。

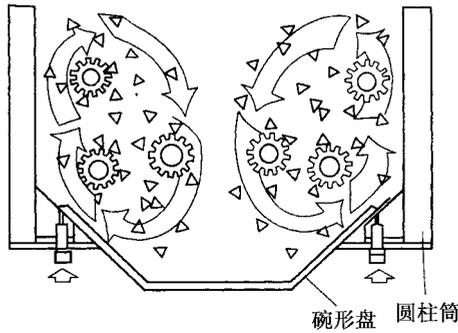


图 2-4-4 离心盘光饰原理示意图

离心盘光饰机的关键是控制碗形盘与圆柱筒间的间隙。间隙越小,能抛光的零件越小,使用的磨料越细。

离心盘光饰工艺的速度快,可与离心滚光相比,但光饰质量与振动光饰相同。此外,它是开口容器,可在加工过程中检查零件的抛光质量。如果采用振动光饰的加工时间超过 45min,则选用离心盘光饰更适合。

六、旋转光饰

旋转光饰的原理如图 2-4-5 所示。旋转光饰时,将零件固定在一个转轴上,并浸入盛有磨削介质的旋转圆筒时,零件表面被快速运动的磨削介质磨光。

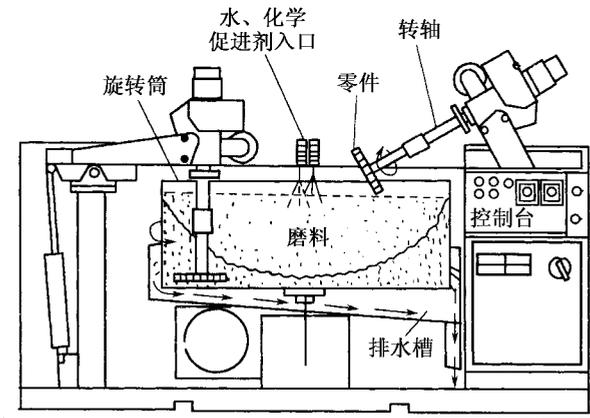


图 2-4-5 旋转光饰原理示意图

有很多磨料可以使用,但常用的是氧化铝矿砂,可从旋转筒中心上部加入水和化学

促进剂进行湿态抛光。当进行干态抛光时,则用细磨料和碎玉米芯、胡桃壳等的混合物做磨削介质。它的加工时间很少超过 20min,一般在 30s 以内。

因加工时只有一个零件固定在转轴上,根本不可能发生零件碰撞的情况,因此很适合加工齿轮、链轮、轴承保持架等既精密又怕碰的零件,可进行去毛刺、倒圆和获得很精细的表面。但这种特定的加工设备的加工效率低、成本高,一般只适用于其他成批光饰设备不能满足要求的情况。

第四节 喷 砂

喷砂是工程上广泛应用的一种金属表面机械处理方法。其基本原理是用压缩空气将砂子喷射到工件表面,利用高速砂流,除去工件表面锈蚀、氧化皮及其他污物。

一、喷砂的目的

- ① 除掉工件表面的锈蚀、积炭、焊渣与飞溅、漆层及其他干燥的油类物质;
- ② 使工件表面有一定粗糙度;
- ③ 除掉铸件上的型砂、锻件或热处理后工件上的氧化皮;
- ④ 去除工件上毛刺或其他方向性磨痕;
- ⑤ 对切削工具进行湿喷砂,可提高使用寿命;

二、喷砂的种类

喷砂有干喷砂、湿喷砂两种。干喷砂主要用于上述 5 种加工目的。后者多用于较精密的加工。油污重的工件喷砂前应除油。

(一)干喷砂

1. 磨料

干喷砂用的磨料包括石英砂、钢砂、氧化铝、碳化硅等。常用的为石英砂。使用前应烘干。

磨料选择应考虑工件材质、尺寸、表面状态及加工要求。表 2-4-19 给出了不同工件干喷砂的工艺条件。

表 2-4-19 干喷砂工艺条件

工件类型	石英砂粒度/mm	压缩空气压力/MPa
厚度在 3mm 以上较大的钢铁件	2.0~3.5	0.5
厚度在 1~3mm 的中型钢件	1.0~2.0	0.2~0.4
小型薄壁黄铜件	0.5~1.0	0.15~0.25
厚度 1mm 以下钢件钣金件	0.5 以下	0.1~0.15
铝合金工件	0.5 以下	0.1~0.15

干喷砂多采用手工操作,适用于形状复杂的各种大、中、小型工件。喷砂后工件应尽快进行后续表面处理,否则很快会氧化。可进行磷化、或浸入 50g/L 碳酸钠溶液中贮存数天。

2. 喷砂方式

(1) 射吸式

如图 2-4-6 所示。压缩空气在 A 处产生负压,吸入砂子,由扩张口 B 喷出。这种喷砂方式特点是:小巧灵活,适用于小工件及实验室,缺点是效率低。

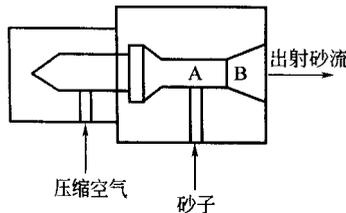


图 2-4-6 射吸式喷砂

(2) 压送式

如图 2-4-7 所示。压缩空气自 A 处进入后分两路:一路向上进入储砂筒,在筒内产生压力 p 压送砂子;另一路进入喷砂枪,砂在自重及压力 p 压送向下落,由压缩空气沿喷砂枪向前喷送,从枪口 B 处喷出。可在喷砂室或现场作业。这种装置特点是结构简单,效率高,但较笨重,需大型空压机(排气量在 $6\text{m}^3/\text{min}$ 以上)与之配套使用。

(3) 抛射式(或称离心抛砂法)

其原理是:砂子在压缩空气输送下,进入叶轮(即从叶轮中心吸入铁砂),然后从叶尖靠离心力将砂抛出。此法多采用有回收磨料的循环抛射装置。这种喷砂方式的特点是效率高、耗电少,但不灵活,且不宜喷小工件。

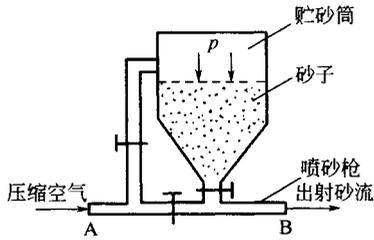


图 2-4-7 压送式喷砂

(4) 无尘喷砂式

这是一种可回收磨料的喷砂方法。在对工件表面喷砂后,砂料与锈蚀物、废旧涂料等一起被吸入机器内部。经过分离,砂料可重复使用,废弃物被置于密闭箱内以待定期排出。这种喷砂机具有保护环境、安全便捷、性能稳定和节约砂料等突出优点。

(5) 几种国产喷砂机举例

1) SPS-1 型

SPS-1 型喷砂枪是一种小型射吸式喷砂枪,见图 2-4-8。由上海喷涂机械厂生产。

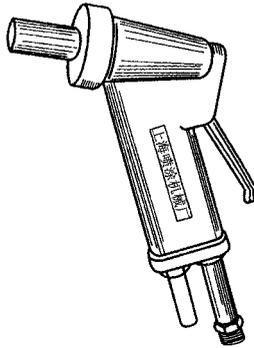


图 2-4-8 SPS-1 型射吸式喷砂枪

2) SPS-2 型

SPS-2 型是一种可移动式的压送式喷砂机,见图 2-4-9。由上海喷涂机械厂生产。

3) CMD 系列喷砂机

含有多种型号,从轻便的 CMD-300M 型手控移动式到 CMD-2000F 型四枪超大型喷砂机,见图 2-4-10 及图 2-4-11。由北京新迪表面技术工程公司生产。

4) ACE-32A 电控自动连续加砂型

主要用于自动化喷砂用机,见图 2-4-12。由重庆中圭长平砂设备有限责任公司生产。

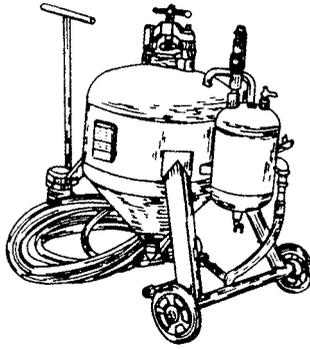


图 2-4-9 SPS-2 型可移动压送式喷砂机

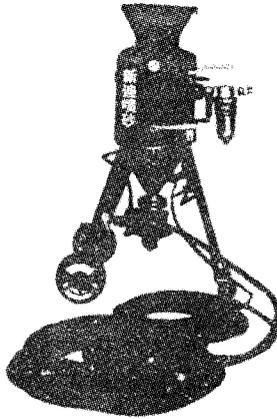


图 2-4-10 CMD-300M 型手控移动式喷砂机

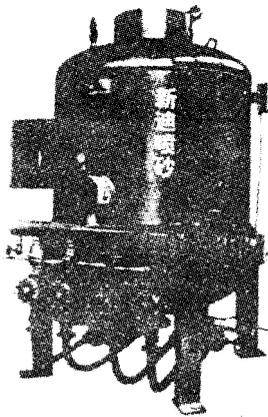


图 2-4-11 CMD-2000F 四枪超大型喷砂丸机



图 2-4-12 ACE-32A 型喷砂机

5) SB 系列喷砂机

包括压送式、射吸式等多种喷砂设备,见图 2-4-13。由北京安耐康科技有限责任公司生产。

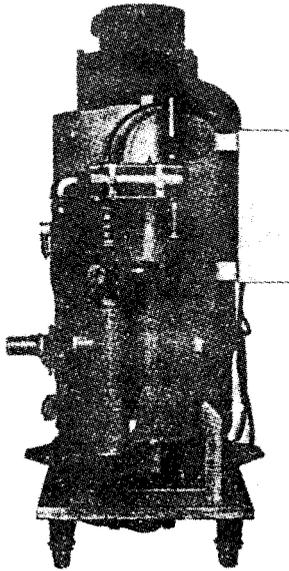


图 2-4-13 SB 系列喷砂机

在我国,实验室及小工件大量采用吸入式喷砂方法。工程上大面积喷砂作业多采用压送式喷砂法,国产喷砂设备与国外相比还有一定差距,见表 2-4-20。

表 2-4-20 国内外喷砂机效率对比

类 型	压送式 $/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	离心抛砂 $/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	无尘喷砂 $/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$	离心抛 砂自动线
比 较				
国 外	5 ~ 10	50 ~ 100	3 ~ 6	有
国 内	3 ~ 5	20	3 ~ 6	无

(二)湿喷砂

湿喷砂用的磨料和干喷砂相同,可将磨料和水混合成砂浆。磨料的体积一般占砂浆体积的 20% ~ 35% ,加工时需不断搅拌,防止磨料沉淀。用压缩空气将砂浆经喷嘴喷到工件表面,也可将砂子与水分别放在桶中,在流入喷嘴前混合后再喷到工件上。

为防止喷砂后工件锈蚀,必须在水中加一些亚硝酸钠或其他缓蚀剂。砂子在每次使用前要预先烘干。

三、喷丸或抛丸

用压缩空气将钢铁丸或玻璃丸喷到零件表面上,以去除氧化皮及其他污物的工艺过程叫喷丸。也可将钢铁丸送至高速旋转的圆盘上,利用离心力的作用,使高速抛出的钢铁丸撞击零件表面,达到光饰的目的,这种工艺叫抛丸。这两种工艺都能使零件表面产生压应力,而且没有含硅粉末,对环境污染小。它们的主要用途如下:①使零件表面产生压应力,可提高它们的疲劳强度及抗拉应力腐蚀的能力;②对扭曲的薄壁零件进行校正;③代替一般的冷、热成型工艺,对大型薄壁铝制零件进行成型加工,不仅可避免零件表面有残余拉应力,而且可获得对零件有利的压应力。应注意的是:经喷丸或抛丸处理过的零件的使用温度不能太高,否则压应力在高温下会自动消失,因而失去预期的效果。它们的使用温度由零件的材质决定,对于一般钢铁零件约为 260 ~ 290℃,铝制零件只有 170℃。

(一)丸的种类

1. 钢铁丸

钢铁丸的硬度一般是 HRC40 ~ 50,加工硬金属时,可将硬度提高到 HRC57 ~ 62。它们的韧性较好,使用寿命是铸铁丸的几倍,应用广泛。

2. 铸铁丸

铸铁丸的硬度为 HRC58 ~ 65,很脆,非常容易破碎,寿命短,应用不广泛。主要用于要求喷丸强度高的地方。

3. 玻璃丸

玻璃丸的硬度比前两种丸低,主要用于不锈钢、钛、铝、镁及其他不允许铁质污染的情况。也可在钢铁喷丸后作第二次处理时用,以除去铁质污染,并降低零件表面的粗糙度。

(二)喷丸工艺

若零件经过喷丸处理后,要求表面有足够的压应力层,必须使零件表面都受到喷丸的均匀的冲击,即有足够的覆盖率,没有被喷丸冲击的表面尽量少。由于检查覆盖率不仅困难,而且很难做出定量的判断,故常采用控制喷丸强度的办法来获得要求的压应力值。

目前大都按美国 SAE 标准 J442 所述用 Almen 弧高计测量喷丸强度。Almen 弧高计采用厚度为 0.8mm、1.3mm 或 2.4mm 标准尺寸的 1070 冷轧钢(相当于我国 70 号碳素钢),其硬度为 HRC44~50,将试样固定在专用夹具上,对它进行喷丸处理,然后用弧高计测量弯曲了的钢条试样的弧高,即可测得相应的喷丸强度。

影响喷丸强度的主要因素如下。

(1)喷丸大小:喷丸越大,冲击动能越大,喷丸强度也越大,但喷丸的覆盖率降低。因此,在保证喷丸强度的同时,应尽量选用较小的喷丸。此外,喷丸尺寸还受零件形状限制。当零件上有沟槽时,喷丸直径应小于沟槽内圆半径的一半。喷丸粒度常在 6~50 目之间选用。

(2)喷丸的硬度:当喷丸硬度比零件硬度高时,它的硬度值的变化不影响喷丸强度;当喷丸比零件软时,若喷丸硬度值降低,喷丸强度也降低。

(3)喷丸速度:喷丸速度增加时,喷丸强度也增加,但速度过高时,喷丸破损量增加。

(4)喷射角度:喷丸射流与待喷表面垂直时,喷丸强度最高,因此一般都应保持在这种状态下进行喷丸处理。若受零件形状的限制,必须用小角度喷丸时,应适当加大喷丸尺寸与速度。

(5)喷丸的破碎量:喷丸破片的动能低,破碎了的喷丸越多,喷丸强度越低,而且不规则的碎丸会划伤零件表面,因此应经常清除碎丸,保证喷丸完整率大于 85%。喷丸设备与喷砂设备基本相同,只需采用一些辅助装置来更严格地控制喷丸过程。

第五节 刷 光

刷光是使用金属丝、动物毛、天然或人造纤维制成的刷轮加工零件表面的工艺过程。

可干刷也可湿刷。

一、刷光的目的

(一) 表面处理

刷光主要用于除去零件表面的氧化皮、锈蚀、旧油漆层、焊渣与飞溅及其他污物,也可用于刷去零件浸蚀后的浮灰。

(二) 去毛刺

可用刷光除去机加工后零件表面棱边上的毛刺;

(三) 丝纹刷光

可在零件表面刷出一定规律的、细密的丝纹,如鱼鳞纹、波浪纹等,以达到装饰的目的。

(四) 缎面加工

使零件表面成为漫反射层的处理过程叫缎面加工。使用软而细的刷轮,可使零件表面获得非镜面般的闪烁光泽。

二、刷轮的种类

刷轮的特点及主要用途见表 2-4-21。决定其特性的主要因素是制造刷轮所有的纤维材料的种类和粗细。常用金属丝刷的形状见图 2-4-14、图 2-4-15,用途及规格见表 2-4-22。

表 2-4-21 不同轮刷的特点和用途

轮刷类型	特点	主要用途
成纽的辐射刷轮	用金属丝纽编织而成,刚性大,切削力强,使用寿命长,应经动平衡处理后才能用	用于表面清理,或除去网状传送带网孔中的残留物,如树脂渣、石棉渣等
波状辐射轮	用呈小波纹状的、较长的金属丝编织而成,刚性小,切削力不大	适于手持零件进行操作,可对较不平整的表面进行加工
杯形刷轮	用金属丝编织成杯形,见图 2-4-14	用于丝纹刷光,表面清理和去毛刺,还可用于便携式电动工具
普通宽面刷	用金属丝或猪鬃等编织而成,见图 2-4-15,应进行动平衡	用于零件表面清理,主要用于冶金工厂的板材电镀及涂漆等生产线
条形宽面刷	用金属丝或猪鬃等间断编织而成,见图 2-4-15	用于使用普通宽面刷受力不稳定时,或用于清理传送带表面

轮刷类型	特点	主要用途
短丝密排辐射刷轮	用较短的金属丝紧密编织而成,刚性大,切削力强	用于去毛刺
小型刷轮	用金属丝或猪鬃等编织而成的不同形状的小型刷轮	用于孔或型腔里面的清理或去毛刺

表 2-4-22 不同金属丝刷轮的规格及用途

金属丝类型		主要用途
材料	规格	
黄铜丝	很细	加工细致的缎面
	细	加工缎面
	中、粗	加工粗糙的缎面或进行丝纹刷光
	很粗	清理浸蚀后的铜、黄铜、铸铁表面
镍-银丝	很细、细、中、粗、很粗	使用情况基本上与黄铜丝相同,但用于要求用金属丝刷轮处理后仍保持白色表面的软金属零件的加工,因为用黄铜丝刷轮后工件表面会留下黄色
钢丝	很细	进行缎面加工或丝纹刷光
	细、中	丝纹刷光
	粗、很粗	表面清理,去毛刺
不锈钢丝	很细、细、中、粗、很粗	使用范围与钢丝轮相同,但可防止零件表面变色和生锈,因价格贵,用得较少,主要用于怕腐蚀的不锈钢表面清理或加工



图 2-4-14 杯形刷轮外观示意图

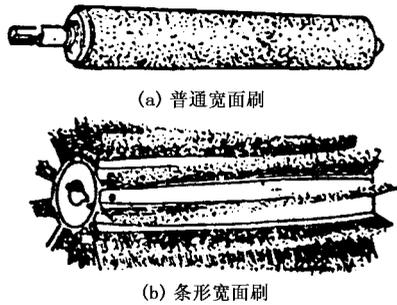


图 2-4-15 宽面刷外观示意图

三、刷光工艺

(一) 表面清理

清除零件表面的氧化皮、锈蚀、焊渣及飞溅、旧油漆层时需要的切削力高,常选用刚性大的钢丝刷轮,需采用比较高的转速进行干刷。

若需清除零件表面的一切污物或浸蚀后残留的浮灰,则选用切削力低、刚性小的黄铜丝、猪鬃或纤维丝轮刷。转速与压力要适当,否则会划伤零件表面。可采用干刷,也可采用湿刷。湿刷时,若只需去浮灰,可用自来水,若需除油,则应用能除油的清洗剂。

(二) 去毛刺

若需去毛刺,要采用切削力大的轮刷。为了清除零件外表面棱边的毛刺,常采用直径为 $\phi 0.3\text{mm}$ 的短丝密排辐射刷轮,刷轮的圆周速度为 33m/s 。为了清除圆孔棱边的毛刺,应采用杯形刷轮,圆周速度为 $22 \sim 33\text{m/s}$ 。为了清除内螺纹的毛刺,需采用特制的小型刷。

(三) 丝纹刷光

应根据零件的材质、形状和装饰要求,选择丝纹刷光用的轮刷材料。加工较软的基材,如铝、银、铜、黄铜等,应选用黄铜丝或镍-银丝刷轮;对于较硬的基材,如钢铁、不锈钢应先用钢丝刷轮,铝铭牌或面板则采用含有细磨料的百洁布做刷光工具。采用杯形刷轮可加工圆弧形的丝纹,采用辐射刷轮可加工直线形丝纹。

丝纹刷光时,主要靠金属丝端面与零件表面摩擦才能获得满意的结果,加工时压力要合适。若压力太大,因钢丝变得太厉害,将是丝的侧面与零件表面接触,无法获得丝纹效果。丝纹刷光的速度也不宜太大。丝纹刷光时,可以干刷,也可湿刷。当零件表面很干净,而且没有油和锈时可以干刷,否则应湿刷。加工时在工件表面喷或刷上一层无腐蚀作用的清洗剂再进行操作。

(四) 缎面修饰

缎面修饰应采用刚性小、细而软的金属丝波形刷轮,或用动物毛刷轮或纤维刷轮。圆周速度为 $15 \sim 25\text{m/s}$,压力要小,使刷轮金属丝端面轻轻地从零件表面擦过。加工时应使刷痕保持均匀一致,最好与零件的轮廓线平行,也可使用浮石粉与水做磨削介质进行湿法操作。缎面修饰还可采用加无油抛光膏的抛光轮,或粘有很细磨料的人造纤维磨轮进行操作。其操作方法与金属丝刷轮相同。采用人造纤维轮时,圆周速度不能太高,压力不能太大,否则因摩擦热太大,不仅影响缎面修饰的质量,还可能使人造纤维熔化并粘在工件表面上。

第五章 电抛光与化学抛光工艺

第一节 电 抛 光

一、电抛光原理

电抛光是电解抛光的简称,是在特定的溶液中进行阳极电解,使金属表面平滑并产生金属光泽的工艺过程。电抛光时,零件接阳极,通电时零件表面会产生电阻率高的稠性粘膜,其厚度在零件表面是不均匀的;表面微观凸出部分较薄,电流密度较大,金属溶解较快;表面微观下凹处较厚,电流密度较小,金属溶解较慢。由于稠性粘膜和电流密度分布的不均匀性,微观凸出处尺寸减少快,微观下凹处尺寸减少慢,使零件表面粗糙度降低,从而达到了整平的目的。

电抛光后零件性能将发生以下几种变化:①提高零件表面的反光能力;②提高零件抗蚀性;③降低摩擦系数;④表面硬度降低;⑤使金属的电子冷发射能力降低;⑥可提高磁导率;⑦对疲劳强度有影响。

电抛光常用于钢、不锈钢、铝、铜等零件,或铜、镍等镀层的装饰性精加工;用于某些工具的表面精加工,可提高切削刀具的寿命;显示零件表面的裂纹、砂眼、夹杂等缺陷;用于制造高度反光的表面,除去零件的毛刺和制备金相磨片。

二、电抛光的优缺点

和机械抛光比较,电抛光有以下优点:①表面没有冷作硬化层;②适于对形状复杂、

线材、薄板和细小零件的抛光 ③生产效率高,容易操作。

和机械抛光比较,电抛光有一定缺点 ①应用范围受限制 ②无法除去零件表面的宏观划痕、麻点等表面缺陷。

三、钢铁零件的电抛光工艺

碳素钢和低合金钢广泛采用磷酸-铬酐型电抛光液,其配方与工艺条件见表 2-5-1。电抛光时采用铅板做阴影,槽电压均为 12V。

表 2-5-1 碳钢和低合金钢电抛光液配方及工艺条件

含量(g/L) 成分及 工艺条件	配方号						
	1	2	3	4	5	6	7
磷酸(H_3PO_4)	70~80	5~10	60~70	60~62	65~70	72	58
硫酸(H_2SO_4)		15~40		18~22	12~15		31
铬酐(CrO_3)			12~14		5~6	23	
草酐($COOH$) ₂ ·2H ₂ O]				10~15			
硫脲($(NH_2)_2CS$)]				8~12			
甘油($C_3H_8O_5$)		12~45					
明胶							2
葡萄糖							
乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA)				1			
水(H_2O)	30~20	23~5	22~16	0~3	12~14	5	9
溶液比重			1.70~1.74	1.6~1.7	1.73~1.75		
温度(°C)	35~100	50~70	75~80	室温	60~70	65~75	60~70
阴极电流密度 (A/dm^2)	15~45	20—100	20~30	10~25	20~30	20~100	10~25
时间(min)	5~10	2~8	10~15	10~30	10~15	3~5	10~30

第二篇 表面预处理新工艺、新技术

含量(g/L) 成分及 工艺条件	配方号						
	1	2	3	4	5	6	7
说明	用于低碳钢,还可用于不锈钢		适于碳钢、低合金钢、高合金钢、铸铁等	适用于碳钢和含锰及镍的模具钢	适于含碳量低于0.45%以下的碳钢	采用较大的电流密度脉冲通电可进一步提高表面光亮度,用于各种类型的钢铁	适于含钨高碳钢以外的大多数普通钢,钢中合金元素最高允许含量为 Ni3.75%, Mo0.5%, Cr1.4%, Mn1.75%, V0.3%

注 槽电压为 12V。

四、不锈钢的电抛光工艺

广泛采用磷酸-硫酸型溶液。常用的几种电抛光液配方及工艺条件见表 2-5-2。

表 2-5-2 不锈钢电抛光液配方及工艺条件

含量(g/L) 成分及 工艺条件	配方号					
	1	2	3	4	5	
磷酸(H ₃ PO ₄) 比重 1.70	50~60	42	560(mL/L)	40~45	11	
硫酸(H ₂ SO ₄) 比重 1.84	20~30		400(mL/L)	34~37	36	
铬酐(CrO ₃)			50	3~4	10	
甘油[C ₃ H ₅ (OH) ₃]		47			25	
明胶			7~8			
水(H ₂ O)	15~20	11	40(mL/L)	17~20	18	
比重	1.64~1.75		1.76~1.82		1.65	>1.46
槽电压(V)	6~8	15~30	10~20			
阳极电流密度(A/dm ²)	20~100	5~15	20~50	70~80	10~30	
温度(°C)	50~60	100	55~65	40~70	40~80	

含量(g/L)	配方号					
		1	2	3	4	5
成分及 工艺条件						
时间(min)		10	30	4~5	5~15	3~10
阴极材料		铅				
说明		适用于 1Cr18Ni9Ti、 0Cr18Ni9Ti	抛光质量好， 但成本高，寿 命短，有气味	抛光质量好， 寿命长，适用 于抛光手表 等精密零件	1Cr13、2Cr13 类马氏体不 锈钢，还可用于 铝、镍电抛 光	适于不锈钢， 抛光质量中 等，溶液寿命 长不需再生 处理

五、铜及其合金的电抛光工艺

广泛采用的是磷酸为主体的电解液。其配方与工艺条件见表 2-5-3。

表 2-5-3 铜及其合金磷酸基电抛光液配方及工艺条件

含量(mL/L)	配方号						
		1	2	3	4	5	6
成分及 工艺条件							
磷酸(H_3PO_4) 85%		700	420	700	670	470	350
铬酐(CrO_3) 1g)			60				
硫酸(H_2SO_4) 98%					100	200	
苯并三氮唑($C_6H_5N_3$)				0.5			
乙醇(C_2H_5OH)							620
水(H_2O)		350	200	300	300	400	
溶液密度(g/cm^3)		1.55~1.60	1.60~1.62				
温度($^{\circ}C$)		室温	20~40	25~40	20	20	20
阳极电流密度(A/dm^2)		6~8	30~50	14~25	10	10	2~7
槽电压(V)		1.5~2.0		—	2.0~2.2	2.0~2.2	2~5
时间(min)		15~30	1~3	5	15	15	10~15

第二篇 表面预处理新工艺、新技术

含量(mL/L)	配方号						
	1	2	3	4	5	6	
成分及 工艺条件							
阴极材料	铅						
适用范围	适用于纯铜 α 、 β 或 $\alpha - \beta$ 青铜, 铝青铜, 锡青铜, 磷青铜及含量低于 3% 的铍、铁、硅或钴的青铜	纯铜与黄铜	含少量苯并三氮唑, 对铜及其合金有钝化作用, 可防止抛光后零件表面变暗	纯铜及含锡量低于 6% 的铜合金	含锡量大于 6% 的铜合金	适于含铝量高达 30% 的铜合金	

六、铝及其合金的电抛光工艺

可采用三种类型的抛光液进行电抛光。

(一) 酸性电抛光液

广泛采用磷酸 - 硫酸 - 铬酸型抛光液。其配方与工艺条件见表 2-5-4。

表 2-5-4 铝及其合金的磷酸基电抛光液配方及工艺条件

含量(Wt%)	配方号						
	1	2	3	4	5	6	7
成分及 工艺条件							
磷酸(H_3PO_4)	86 ~ 88	60	57	43	37 ~ 42	42	100(mL)
硫酸(H_2SO_4)			14	43	37 ~ 42		600(mL)
铬酐(CrO_3)	14 ~ 12	20	9	8	4.3 ~ 4.9		
甘油($C_3H_8O_3$)						47	
乙醇(C_2H_5OH)						11	
硝酸(HNO_3)		20	20	11	12 ~ 22		10(mL)
水	直至溶液密度为 1.70 ~ 1.72g/cm ³						290(mL)
温度(°C)	70 ~ 80	60 ~ 65	80	70 ~ 80	80 ~ 85	80 ~ 90	95

含量(Wt%) 成分及 工艺条件	配方号						
	1	2	3	4	5	6	7
阳极电流密度 (A/dm ²)	15~20	40	17~20	30~50	40~50	30~40	15~20
槽电压(V)	12~15			12~15	12~18		
时间(min)	1~3	3	3~8	2~5	1~3	8~10	20
阴极材料	不锈钢或铅						
特点及应用范围	应搅拌溶液,适用于纯铝、Al-Mg、Al-Mg-Si合金	适用于含30% Cu、1.5% Mg、1% Ni、1% Fe的铝合金	适用于纯铝、Al-Mg、Al-Mn合金	适用于纯Al-Al-Cu合金	适用于纯Al-Al-Mg、Al-Mn合金	抛光质量好,成本高	

(二) 碱性电抛光液

纯铝和 LT66 等铝合金可以采用碱性电抛光液。这类溶液使用的电流密度低,基材的溶解速度小,主要用于进一步提高经机械抛光后的铝件的光亮度。其缺点是溶液耗量大,对基材有一定的浸蚀作用。常用的碱性电抛光液配方及工艺条件见表 2-5-5。

表 2-5-5 铝及其合金碱性电抛光液配方及工艺条件

含量(g/L) 成分及 工艺条件	配方号			
	1	2	3	4
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	150	350~380	300	200
磷酸三钠(Na ₃ PO ₄)	50	130~150	65	20
氢氧化钠(NaOH)		3~5	10	
酒石酸盐(M ₂ C ₄ H ₄ O ₆)			30	
氟硅酸钠(Na ₂ SiF ₆)				70
温度(°C)	80~90	94~98	70~90	85
阳极电流密度(A/dm ²)	3~5	8~12	2~8	2~5

含量(g/L)	配方号			
	1	2	3	4
成分及 工艺条件				
槽电压(V)	12~15	12~25		
时间(min)	5~8	6~10	3~8	10~12
阴极材料	钢 板			

七、镍及其合金的电抛光工艺

基本上都使用硫酸或磷酸—硫酸基电抛光液,其配方与工艺条件见表2-5-6。

表2-5-6 镍及其合金电抛光液配方及工艺条件

含量(Wt%)	配方号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
成分及 工艺条件								
磷酸(H_3PO_4 , 85%)	70	30(g/L)	90(g/L)	63	750(g/L)	65		
硫酸(H_2SO_4 , 98%)		1750(g/L)	1200(g/L)	15	900(g/L)	15	33	72~75
铬酐(CrO_3)						6		2~3
甘油($C_3H_8O_3$)		15(g/L)					33	2~3
柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)					20(g/L)			
盐酸(HCl, 37%)				0.1				
水(H_2O)	30			21.9		14	34	19~24
溶液密度(g/cm^3)	1.6~1.62	1.60~1.61			1.65	1.72~1.74		1.62~1.66
温度($^{\circ}C$)	35~45	20~35	40~50	25~60	20~25	室温	35	室温
阳极电流密度(A/dm^2)	30~40	25~30	30~40	2~21	35~50	30~40	11~12	30~40
槽电压(V)	12~18	12~15				12~18		12~18
时间(min)	0.5~2.0	0.5~1.0	2~3	数分钟	0.3~1.0	0.3~2.0	0.5~1.0	0.3~2.0

注:1号配方除去镍层厚度约 $2\sim 3\mu m$,溶液中硫酸镍的积累量可达 $70g/L$;2号配方除去镍层厚度约 $3\sim 3.5\mu m$;3号配方对镍层的溶解量比1、2两种配方小;4号配方中加了盐酸,会使溶解下的镍沉积在阴极上,不会形成能溶于溶液中的硫酸盐;5号配方中加了柠檬酸,能改善抛光质量,降低对镍的浸蚀。新配制的溶液需先经 $8\sim 10A \cdot h/L$ 通电处理后才能使用。该电抛光液每使用 $500A \cdot h/L$ 后应添加柠檬酸 $2g/L$;6号配方还可用于碳钢电抛光。

八、银的电抛光工艺

大都采用氰化物溶液,有时还可在一般氰化镀银液中进行,可减少银的耗损。常用的电抛光液配方及工艺条件见表 2-5-7。配方中的钾盐不能用钠盐代替,否则抛光质量变坏。

表 2-5-7 银电抛光液配方及工艺条件

含量(g/L)	配方号	1	2	3
成分及工艺条件				
氰化银(AgCN)		20	35	50~100
游离氰化钾(KCN)		20	38	
碳酸钾(K ₂ CO ₃)			37	
亚铁氰化钾[K ₄ F(CN) ₆ ·3H ₂ O]				50~100
温度(℃)		室温	室温	室温
阳极电流密度(A/dm ²)		1.0~1.2	1~2	0.5~3.0
槽电压(V)		1.2~1.3	2.5~3.0	2.5
时间(min)		2~4	10	几分钟

九、其它金属的电抛光工艺

其它金属的电抛光在工业中应用不多。现将某些金属电抛光液配方及工艺介绍于后,供选用时参考。

镁、钛、锌、镉电抛光液配方及工艺条件见表 2-5-8。锡、铅、铬、钴电抛光液配方及工艺条件见表 2-5-9。钨、钼、钽、铌电抛光液配方及工艺条件见表 2-5-10。金、钨、铀、碳化钨电抛光液配方及工艺条件见表 2-5-11。

表 2-5-8 镁、钛、锌、镉电抛光液配方及工艺条件

基 材	镁		钛	锌				镉
	1	2	3	4	5	6	7	8
成分和含量	磷酸 350(mL) 乙醇 625(mL)	磷酸 400(mL) 乙醇 380(mL) 水 250(mL)	铬酐 400(g/L) 氢氟酸 (50%) 160(mL/L)	氢氧化钾 260(g/L)	铬酐 250(g/L) 硼酸 12(g/L)	磷酸 500(mL) 乙醇 500(mL)	硫酸 150(g/L) 铬酐 4(g/L)	磷酸 450(mL/L)
阴极材料	不锈钢、镍	不锈钢	铅	钢铁	铅	不锈钢	不锈钢、铅	不锈钢
温度(℃)	20	20~50	室温	20	21~32	20	室温	20
电流密度 (A/dm ²)	0.5	20	20~50	15	16	1.5~2.5	40	5
电压(V)	1~2	10	3~7	2~6		2.5~3.5		2
时间(min)	60	2	数分钟	10~15	15(s)	50	1~2	30
说明	配时把乙醇加入冷磷酸中。初始电流密度为5A/dm ² 几分钟后降至0.5A/dm ² 。抛光后清洗要快,否则水解形成的游离酸会浸蚀基材		水洗时,有时形成固体膜,可用稀硝酸除去	加入氰化钠30~50g/L能提高抛光质量。也适于锡的电抛光	用于锌镀层的抛光	抛光质量好		

表 2-5-9 锡、铅、铬、钴电抛光液配方及工艺条件

基 材	锡	铅	铬				钴
	1	2	3	4	5	6	7
成分和含量	氟硼酸 200(mL/L) 硫酸 20(mL/L)	无水醋酸钠 60(g) 冰醋酸 315(mL) 水 80(mL)	磷酸 640(mL/L) 硫酸 150(mL/L)	磷酸 300(mL/L) 硫酸 300(mL/L) 甘油 300(mL/L)	磷酸 200(g/L) 硫酸 600(g/L) 柠檬酸 100(g/L)	磷酸 1000(mL) 硫酸 100(mL) 铬酐 25(g)	密度 1.35 的磷酸

基 材	锡	铅	铬				钴
			不锈钢、铅	不锈钢、铅	不锈钢、铅	不锈钢、铅	
阴极材料	不锈钢	石墨、铂	不锈钢、铅	不锈钢、铅	不锈钢、铅	不锈钢、铅	不锈钢、铅
温度(℃)	20~40	20~30	70	20	18~20	40~50	20
电流密度 (A/dm ²)	400~700	7~12	60~75		20~30	100~250	1~2
电压(V)	15~17	15~20		9			1.0~1.5
时间(min)	3~5(s)	4~10	5	10~15	5~10	数分钟	5~10
说 明	抛光时形成黑而疏松的附着层,低电流密度时形成白灰色泥渣。 也适于铅与铅合金的抛光	两级间距约5cm,抛光初期出现浸蚀,4min后产生光泽	适于 Cr、Cr-Ni、含 Ti1%~14%、W1%~36% 的铬合金				适于研究磁性时得到无定形表面。高于 1.7V 时,因生成厚的氧化膜而呈钝态

表 2-5-10 钨、钼、钽、铌电抛光液配方及工艺条件

基 材	钨			钼		铌	钽	
	1	2	3	4	5	6	7	8
成分和含量	氢氧化钠 100(g/L)	磷酸钠 160(g/L)	磷酸 160(g/L)	硫酸 35(mL) 水 140(mL)	硫酸 20(mL) 盐酸 50(mL) 甲醇 150(mL)	氢氟酸 40% 175(mL/L) 硝酸 65% 175(mL/L)	硫酸 90(mL) 氢氟酸 48% 10(mL)	磷酸钠 150~170 (g/L)
阴极材料	钢	钢	铅	不锈钢	不锈钢	铂、石墨	铂、石墨	钢
温度(℃)	20	40~55	40~50	55	50	<50	35~45	60~63
电流密度 (A/dm ²)	3~6	9	0.07		65~70	20~35	10~20	40
电压(V)	6			12	12	12~20	12~20	
时间(min)	20~60	10	10	25~35(s)	25~35(s)	10	9~10	

基 材	钨			钼		铌	钽	
说 明	应搅拌 电解液			用于不含 碳化物的 钼,抛光 后表面有 蓝色膜, 可在氨水 中浸 10s 除去	用于含碳 化物的钼	先使用 40A/dm ² 的电流密 度,然后 降至规定 值	也适于 铌。低电 流密度时 作显微腐 蚀用	用于制造 细钼丝 (5μm), 丝的运动 速度为 200m/h

表 2-5-11 金、钨、钼、碳化钨电抛光液配方及工艺条件

基 材	金				钨	钼		碳化钨
配方号	1	2	3	4	5	6	7	8
成分和含量	硫酸 3(mL/L) 硫脲 25(g/L) 酒石酸 10(g/L)	磷酸 100(mL) 硫酸 25(mL)	硫酸 5(g/L) 硫脲 50(g/L)	氯化金 2.5(g) 氰化钾 4(g) 碳酸钾 2(g) 水 50(mL)	硝酸(65%) 330(mL) 甲醇 670(mL)	磷酸(95%) 100(mL) 甘油 100(mL) 乙醇 100(mL)	铬酐 50(g) 冰醋酸 600(mL) 水 60(mL)	氢氧化钠 20(g/L) 钨酸钠 30(g/L)
阴极材料	铅	铅	铅	不锈钢	不锈钢	不锈钢、铅		钢
温度(℃)	20~45	40~50	50~60	室温	20	20	20	20
电流密度 (A/dm ²)	1.3~3.5	20~30	3.5~6.5	2~3	30	10~20		400
电压(V)					40~50		30	21
时间(min)	数分钟	数分钟	2~5	3	1~2	20	10~20	2
说 明		适于 Au、 Au-Cu、 Au-Ag、 Au-Ni			适于单晶钨。 配时将硝酸 缓缓加甲醇 中,使用时要 防止升温	不得带入水 分,否则钼会 出现有色膜。 抛光后用乙 醇清洗		

十、通用电抛光液

这种电抛光液适用于多种金属电抛光,它的配方及工艺条件见表 2-5-12。

表 2-5-12 通用电抛光液配方及工艺条件

配方号	电解液成分	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	电流密度 (A/dm^2)	电压 (V)	时间 (min)	说明
1	磷酸(H_3PO_4) 32 $\%$ (g/L) 铬酐(CrO_3) 37 $\%$ (g/L) 硫酸(H_2SO_4) 25 $\%$ (g/L) 硼酸(H_3BO_3) 8.3 $\%$ (g/L) 氢氟酸(HF) 33 $\%$ (g/L) 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 12 $\%$ (g/L) 邻苯二甲酸酐($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$) 4.3 $\%$ (g/L)	94	5~70		数分钟	不同金属的电流密度与抛光时间为: 金属 电流密度(A/dm^2) 时间(min) 钢 17~40 2~4 铁 10~15 3.0~3.5 轻合金 12~40 2 青铜 18~24 2.0~2.5 铜 5~15 1.5 铅 30~70 6 锌 20~24 2.0~2.5 锡 7~9 1.5~3.0
2	磷酸(H_3PO_4 98%) 86~88 ($\text{wt}\%$)	30~100	2~100		数分钟	可抛光钢铁、铜、黄铜、青铜、镍、铝、硬铝
3	乙醇 144(mL) 三氯化铝(AlCl_3) 10(g) 氯化锌(ZnCl_2) 45(g) 丁醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) 16(mL) 水 32(mL)	20	5~30	15~25		可用下列任一方法对铝及铝合金、钴、镍、锡、钛、锌电抛光:①抛光 1 min ,热水洗,如此反复数次;②上下迅速移动阳极,持续 3~6 min
4	硝酸(HNO_3 65%) 100(mL) 甲酸(CH_3OH) 200(mL)	20	100~200	40~500	0.5~1	可抛光铝、铜及铜合金、钢铁、镍及镍合金、锌、锡。使用时应冷却,溶液有爆炸危险。若有侵蚀现象,可降低电流密度

十一、以高氯酸为主的电抛光液

这类电抛光液通用性强,抛光效果好。因高氯酸是强氧化剂,当其浓度高时,与可燃物接触时可能引起燃烧或爆炸,故使用中应特别注意安全。当其浓度低时,使用没有危险。通常这类溶液都是高氯酸与有机溶剂的混合物,导电性差,操作时槽电压高,溶液升温快,需要加强冷却。这类溶液很少用于装饰领域,主要用于金相磨片的电抛光与浸蚀。

两种通用性低浓度高氯酸电抛光液配方及工艺条件见表 2-5-13。

1 号配方适用于铝及其合金、铸铁、钢、铅及其合金、镍合金、锡、锌及其合金的电抛光,使用时应强烈搅拌。2 号配方适用于铬及其合金、纯铁及奥氏体、钛、锆、铀、钒、钨。不同金属使用此配方进行电抛光时的工艺条件见表 2-5-14。

表 2-5-13 低浓度高氯酸电抛光液配方及工艺条件

含量(mL) 成分及工艺条件	配方号	1	2
	高氯酸(HClO_4)		200
乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)		800	
冰醋酸(CH_3COOH)			1000
温度($^\circ\text{C}$)		< 35	} 见表 2-5-14
电流密度(A/dm^2)		100 ~ 400	
电压(V)		35 ~ 70	
时间(s)		10 ~ 30	

表 2-5-14 2 号低浓度高氯酸液电抛光的工艺条件

控制范围 工艺条件	基 材	钢铁	铬	钛	锆	铀	钒	钨
	温度($^\circ\text{C}$)		20 ~ 30	20 ~ 30	20	< 30	20	< 35
电流密度(A/dm^2)		40 ~ 80	15 ~ 20	30 ~ 40	15	5 ~ 10	16 ~ 24	
电压(V)		25 ~ 30	24 ~ 28	30	12 ~ 18	10 ~ 20	25 ~ 30	18
时间(s)		15 ~ 30	5 ~ 10	120	45	5(min)	60 ~ 120	5 ~ 10

注: 溶液为表 2-5-13 配方 2。

第二节 化学抛光

在合适的溶液中,不使用外接电源,依靠化学浸蚀作用完成抛光任务的工艺过程叫化学抛光。与电抛光比较,化学抛光时不需要直流电源和导电挂具;可抛光形状复杂的

和各种尺寸的零件,生产效率高。但溶液使用寿命短,溶液浓度的调整和再生比较困难,通常化学抛光时会析出一些有害气体,抛光质量比电抛光差。主要用于对零件作装饰性加工,特别适合于处理形状复杂和比较大的零件。

一、低碳钢制品的化学抛光工艺

溶液配方及工艺条件见表 2-5-15。

表 2-5-15 低碳钢零件化学抛光液配方及工艺条件

含量(g/L)	配方号	1	2	3
双氧水(H_2O_2 , 30%)		30~50	35~40	70~80
草酸($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]		25~40		
氟化氢铵(NH_4HF_2)			10	20
尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$]			20	20
苯甲酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)			0.5~1	1~1.5
硫酸(H_2SO_4)		0.1		
pH 值			2.1	2.1
润湿剂			0.2~0.4	0.2~0.4
温度($^{\circ}\text{C}$)		15~30	15~30	15~30
时间(min)		20~30 至光亮	1~2.5	0.5~2
搅拌		可以搅拌	需要搅拌	需要搅拌

二、低、中碳钢和低合金钢的化学抛光工艺

溶液配方及工艺条件如下:磷酸(H_3PO_4) $d = 1.70$, 60(vt%);硫酸(H_2SO_4) $d = 1.84$ 30(vt%);硝酸(HNO_3) $d = 1.40$, 10(vt%);铬酐(CrO_3), 5~10g/L;温度 120~140 $^{\circ}\text{C}$;时间 < 10min。

三、不锈钢的化学抛光工艺

溶液配方及工艺条件见表 2-5-16。这些溶液的整平能力都较差,主要是使基材的光亮度有所提高。

表 2-5-16 不锈钢化学抛光液配方及工艺条件

含量(g/L) 成分及工艺条件	配方号	1	2	3	4	5
硫酸 (H ₂ SO ₄ 98%)		2 mL)			227 mL/L)	
盐酸 (HCl 37%)		5 mL)	60		67 mL/L)	
硝酸 (HNO ₃ 65%)		10 mL)	132	65	40 mL/L)	
磷酸 (H ₃ PO ₄ 85%)		10 mL)		250		
氢氟酸 (HF 40%)			25			
草酸 (H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O)				40		180 ~ 200
聚乙二醇 (M ≥ 6000)		2 g)				
磺基水杨酸钠 (C ₇ H ₅ O ₆ SNa·2H ₂ O)		0.3 g)		10		
六次甲基四胺 (C ₆ H ₁₂ N ₄)			2	3		
三乙醇胺 (C ₆ H ₁₅ NO ₃)						
苯并咪唑 (C ₁₀ H ₆ N ₂)						
硫脲 [CS(NH ₂) ₂]						10 ~ 150
OP 或海鸥洗涤剂 (mL/L)						10 ~ 15
温度(℃)		95	< 40	80 ~ 90	50 ~ 80	50 ~ 60
时间(min)		5	3 ~ 10	3 ~ 5	3 ~ 20	3 ~ 5

注: 1 号配方适用于奥氏体不锈钢。聚乙二醇能提高溶液粘度, 磺基水杨酸钠能抑制对基材的浸蚀; 2、3 号配方也适用于奥氏体不锈钢。2 号配方用于较粗糙的零件, 也可作预抛光。3 号配方用于表面粗糙的零件; 4 号配方若加入甘油可改善抛光质量, 操作时需抖动零件, 避免气泡在表面停滞, 影响光洁度; 5 号配方中的草酸可用柠檬酸代替。

四、铝及其合金的化学抛光工艺

铝及其合金多采用磷酸基溶液进行化学抛光, 有时也采用非磷酸基溶液进行化学抛光。

磷酸基溶液在工业中应用最广, 大体可分为两种类型: 一种是含磷酸高于 700mL/L 的溶液; 另一种含磷酸 400 ~ 600mL/L 的溶液。

含磷酸高的溶液能使经机械抛光后的表面达到跟电抛光相当的高光亮表面, 能用于纯铝、含锌量不高于 8%、含铜量不高于 4% 的 Al-Mg-Zn 和 Al-Cu-Mg 合金。磷酸浓度低的溶液, 抛光能力较差, 只适于抛光含铝量高于 99.5% 的纯铝。这类溶液的配方

和工艺条件见表 2-5-17。

表 2-5-17 铝及其合金磷酸基化学抛光液配方及工艺条件

含量(mL/L) 配方号	1	2	3	4	5	6	7	8
磷酸(H_3PO_4 85%)	850	805	800	700	700	700	500	440
硫酸(H_2SO_4 98%)			200		250		400	60
冰醋酸(CH_3COOH)	100			120				
硝酸(HNO_3 65%)	50	35		30	50	100	100	48
柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)						200		
硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) (g/L)								0.2
硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$) (g/L)								44
尿素($CO(NH_2)_2$) (g/L)								31
添加剂 WXP-1 ^① (g/L)			0.2					
温度($^{\circ}C$)	80 ~ 100	~ 80	95 ~ 120	100 ~ 120	90 ~ 115	80 ~ 90	100 ~ 115	100 ~ 120
时间(min)	2 ~ 15	0.5 ~ 5.0	数分钟	2 ~ 6	2 ~ 6	3 ~ 5	数分钟	2 ~ 3

注：①北京无线电厂研制生产。

磷酸基溶液中,硝酸的浓度对抛光质量影响很大。当硝酸浓度低时,反应速度低,抛光后的表面光泽较差,且往往沉积有接触铜;硝酸浓度过高时,零件表面容易出现点状腐蚀。磷酸浓度低时,不能获得光亮的表面,为了防止溶液被稀释,抛光前应将零件吹干,待零件表面干燥后,才能放入化学抛光液中。

醋酸可抑制点状腐蚀,使抛光表面均匀、细致。

硫酸的作用与醋酸相似,虽效果比醋酸略低,但由于硫酸成本低,挥发性小,故生产中应用较广。

硫酸铵和尿素可减少氧化氮的析出,并有助于改善抛光质量。

溶液中若有少量铜离子,可防止过腐蚀,可提高抛光表面的均匀性,但铜离子含量过高,则影响抛光表面的反光能力。

铬酐可提高铝锌铜合金的抛光质量,含锌、铜较高的高强度铝合金,在不含铬酐的溶液中,较难获得光亮的表面。

经化学抛光的零件,一般应在 400 ~ 500g/L 的硝酸中,或在 100 ~ 200g/L 的铬酐溶液中,在室温下浸渍几秒至几十秒钟,以除去零件表面的接触铜。

五、铜及其合金的化学抛光工艺

铜及其合金化学抛光时,大都使用磷酸基溶液,有时也使用硝酸基溶液,其配方及工艺条件见表 2-5-18。

表 2-5-18 铜及其合金化学抛光液配方及工艺条件

含量(g/L) 成分及 工艺条件	配方号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
磷酸 (H_3PO_4 85%)	500 ~ 600	160 ~ 170				400 ~ 480				
硝酸 (HNO_3 65%)	100	30 ~ 40	100	50 ~ 60		150 ~ 180	400	45 ~ 50		
冰醋酸 (CH_3COOH)	400 ~ 300	110 ~ 120			30 ~ 40		600			
盐酸 (HCl 37%)			少量			0.8 ~ 1.5		3		
硫酸 (H_2SO_4 98%)		20 ~ 30	100		100	100 ~ 140		250 ~ 280	3 ~ 5 (mL/L)	
柠檬酸 ($C_5H_8O_7 \cdot H_2O$)									80 ~ 100 (g/L)	
过氧化氢 (H_2O_2 30%)		15 ~ 20		430 ~ 470	140 ~ 160					
乙醇 (CH_3COOH)				60 ~ 70	40 ~ 60					
尿素 [$CO(NH_2)_2$ g]				2		32 ~ 36			10 ~ 15 (mL/L)	
硫酸铵 [$(NH_4)_2SO_4$ g]						150 ~ 180				
氯化铜 ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ g)							30			
重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$ g)							50			
铬酸 (CrO_3 g)								180 ~ 200		

含量(g/L) 成分及 工艺条件	配方号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8-羟基喹啉 ($8-C_9H_7NO$)		少量			120~160				
硫脲 [$CS(NH_2)_2$]									8~12 (g/L)
OP 或海鸥洗涤剂									10~15 (mL/L)
水			100	460~440	690~640	120~160		670	
温度(℃)	40~60	30~50	20	20~45	20~45	20~50	20~50	20~40	50~65
时间(min)	3~50	1~3	数分钟	0.5~1.5	0.5~1.5	2~8(s)	5~10(s)	0.2~3	3~5

注:1~3号配方适用于铜及黄铜。1号配方溶液温度降至20℃时,可抛光白铜。4号和5号配方中,酸浓度低,适于抛光黄铜,析出有害气体少。工作时溶液温度会自动升高,温度过高时,应进行冷却。6号配方可降低氮氧化物的析出量,改善工作环境。7号配方适应范围广。当抛光含锡量超过5%的合金时,用硫酸代替三分之一的冰醋酸可提高抛光质量。8号和9号配方适用于抛光精密、表面精精度低的零件。

含硝酸的化学抛光液,在使用过程中,若发现析出的黄色二氧化氮烟较少,零件表面呈暗红色时,应经常补充硝酸,可按配制量的三分之一补充硝酸。

为防止过量的水带入槽中使溶液稀释,零件应干燥后或抖掉积水后再入槽抛光。

六、锌、镉的化学抛光工艺

锌与镉的化学抛光液配方和工艺条件见表2-5-19。

表 2-5-19 锌、镉化学抛光液配方及工艺条件

含量(mL/L) 成分及工艺条件	配方号				
	1	2	3	4	5
铬酐(CrO_3 , g/L)	100~150	200~250	250		
硫酸(H_2SO_4 , 98%)	1~2	3~4		6~9	3
硝酸(HNO_3 , 65%)		60~100			
盐酸(HCl, 37%)			100		

第二篇 表面预处理新工艺、新技术

含量(mL/L)	配方号				
	1	2	3	4	5
成分及工艺条件					
重铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (g/L)				200	
过氧化氢(H_2O_2 , 30%)					70
温度($^{\circ}\text{C}$)	室温	室温	室温	室温	室温
时间(s)	2 ~ 30	2 ~ 30	10 ~ 30	5 ~ 10	15 ~ 20

注 :1 号配方中若 $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 小于 20 ,在 镉 上 会 生 成 不 溶 于 水 的 黄 膜 ,此 膜 可 在 硫 酸 中 除 去 ;5 号 配 方 中 的 硫 酸 可 用 盐 酸 代 替 。 该 溶 液 比 较 便 宜 ,但 表 面 光 亮 度 及 抗 蚀 性 都 较 差 。

七、其它金属的化学抛光工艺

镍、铅、硅、钽、锆的化学抛光液配方及工艺条件见表 2-5-20。

表 2-5-20 镍、铅、硅、钽、锆化学抛光液配方及工艺条件

含量(mL)	基 材 与 配 方 号	镍		铅	硅	钽	锆	
		1	2	3	4	5	6	7
成分及工艺条件								
硝酸(HNO_3 , 65%)		30	20		20	20	45	400(mL/L)
硫酸(H_2SO_4 , 98%)		10	20			50		
磷酸(H_3PO_4 , 85%)		10	60					
冰醋酸(CH_3COOH)		50		80				
过氧化氢(H_2O_2 , 30%)				20			45	
氢氟酸(HF , 40%)					5	20	8 ~ 10	
氟化氢铵(NH_4HF_2)								100(g/L)
氟硅酸(H_2SiF_6)								200(mL/L)
温度($^{\circ}\text{C}$)		85 ~ 95	80 ~ 85	20	20	20	20	30 ~ 40
时间(min)		0.5 ~ 1	1 ~ 3	5 ~ 10(s) 反复几次	5 ~ 10(s)	5 ~ 10(s)	5 ~ 10(s)	0.5 ~ 1
说 明		适于半光 亮镍层的 抛光	溶液最好搅拌。 浸 5 ~ 10s 后 ,迅 速在醋酸(浓度 低于溶液浓度) 中清洗 ,然后水 洗				用溶液擦拭 几秒后 ,析 出气体再持 续 5 ~ 10s , 然后流动水 洗	溶解速度为 20 ~ 60 $\mu\text{m}/\text{min}$

银、铍、锆、镁化学抛光液及工艺条件见表 2-5-21。

表 2-5-21 银、铍、锆、镁化学抛光液配方及工艺条件

基 材	银	铍	锆	镁			
配方号	1	2	3	4	5	6	7
成分和含量 (wt%)	氰化钠 20~30(g/L) 30%过氧化氢 70~80(g/L)	硫酸 5 磷酸 75 铬酐 7	氢氟酸 150(mL) 硝酸 250(mL) 醋酸 150(mL) 溴数滴	硝酸 750(mL/L)	铬酐 5~60 硝酸 0.75~2 氢氟酸 0~2	铬酐 18 硝酸钙 4 氟化镁 0.25	硫酸 1~10 酚或连苯三 酚 0.5~15
温度(℃)	室 温	50	20	20	20	68~86	20~30
时间(min)		数分钟	5~10(s)	3(s)	数秒钟	0.5~5	数秒钟
说 明	操作过程如下： 浸入摆动至析出 气体→水洗→浸 入 35~40g/LN- aCN 中数秒→再 浸入抛光槽数秒 →水洗，如光亮度 不好，再重复 2~3 次	溶解速度 为约 1μm/ min。生成 的钝化膜 可在 10% 硫酸中浸 15~30s 除 去		镁溶解十 分剧烈，浸 3s 后立即 取出清洗， 如此反复 几次		出槽后迅速 在 5%偏硅酸 或碳酸钠溶 液中清洗，处 理后表面生 成一层透明 膜，抗蚀能力 良好	

第六章 化学除锈新工艺

第一节 化学除锈的目的和内容

一、化学除锈的目的

除锈,狭义来讲是指清除铁锈、氧化皮;广义而言,是指清除各种金属的腐蚀产物。化学除锈是指用酸与金属表面上的锈、氧化皮及腐蚀产物起化学反应使其溶解而除去之意。通常又称酸洗除锈。

钢铁在大气中的腐蚀产物一般称为锈或铁锈,热加工的腐蚀产物称氧化皮。锈的成分很复杂,含有铁的氧化物:氧化亚铁(FeO)、三氧化二铁(Fe_2O_3)、含水氧化铁($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、四氧化三铁(Fe_3O_4)等。各成分的比例随环境而变化,采用近代物理方法测出,长时间大气腐蚀后,钢铁锈层的主要结晶性结构是由 γ -铁锈酸($\gamma\text{-FeOOH}$)、 α -铁锈酸($\alpha\text{-FeOOH}$)和四氧化三铁构成,三者之间的比例也是随环境而变。

铁锈的组成或结晶形态较多,它们的稳定性也大不相同,在铁锈中,比较稳定的是三氧化二铁、 α -铁锈酸和四氧化三铁,后者在空气中长时间的氧化或受高温作用可以变成稳定的三氧化二铁。铁的其他氧化物是不稳定的。从晶格常数来看,锈与铁两者的晶格常数相差很大,铁的晶格常数为 $2.86 \times 10^{-8} \text{cm}$ (2.86\AA),三氧化二铁的晶格常数为 $8.3 \times 10^{-8} \text{cm}$ (8.3\AA)。所以锈层的结构是疏松多孔的,对钢铁没有保护性。有些学者指出,钢铁表面上锈的形成会加速钢铁的腐蚀,此外疏松多孔的锈层也易吸收空气中的水分及

其他有腐蚀性的介质,使底材继续遭受腐蚀。在疏松多孔的锈层上直接涂漆,涂层附着不牢,直接电镀或进行表面改性等施工,则表面无法成膜。为了增强防护层的附着力和防护性,消除产生腐蚀的内因,延长金属结构件的使用寿命,在进行表面处理过程中,金属表面必须除锈,直至呈现出金属的本色,然后才进行后续工序处理,否则无法保证表面处理的质量。

除锈方法有多种,如化学法、手工法、喷砂、喷丸或抛丸、高压水(砂)法等。比较而言,化学除锈具有除锈速度快、生产效率高、不受工件形状限制、除锈彻底、劳动强度低、操作方便、并可实现机械化生产等优点。所以在表面处理行业得到广泛的应用。

二、化学除锈内容

化学除锈内容包括:

(一)除锈

钢铁在常温或在大气中的腐蚀产物习惯上称为锈。锈很脆,易与酸起化学反应而被除去。

(二)除氧化皮

氧化皮是钢铁热加工过程中的腐蚀产物。比较坚硬,与酸反应比较慢,在较长时间方内可除去。

(三)除其他金属的腐蚀产物

如铜、铝、锌、锡等金属的腐蚀产物,它们多为氧化物,易与酸起化学反应而除去。

无论涂装、电镀、金属喷涂、表面改性等在施工前,如金属表面有锈及氧化腐蚀产物,均需清除掉。

电镀前,黑色金属即使无锈蚀也需在进镀槽前进行弱腐蚀处理。有色金属则需去除腐蚀产物。

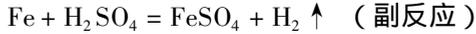
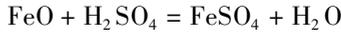
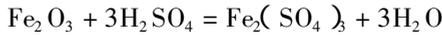
第二节 化学除锈溶液

一、化学除锈原理

化学除锈采用各种酸液,常用的酸有:盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸、柠檬酸、酒石酸等,

以盐酸和硫酸应用最多。

化学除锈主要是化学性的溶解作用,即酸与锈或金属氧化物起化学反应,生成可溶性盐类,使锈除去,如硫酸与铁锈可起以下反应:



盐酸与锈反应生成铁的氯化物如:氯化铁、氯化亚铁。

由反应可知,酸不仅溶解锈,而且能与基体金属反应放出氢。氢的作用有二:一是对铁锈和难溶的氧化皮产生压力,有利于它们的剥落和高价铁的还原,加速酸洗过程。二是使金属产生氢脆,引起金属的力学性能下降,同时大量氢的逸出会形成酸雾,影响操作人员的健康和腐蚀周围的设备,并且还消耗大量的酸。为了消除和减轻这些不良影响,为了防止金属过腐蚀,一般酸洗液中应加入少量缓蚀剂。工件表面一旦锈蚀物去净,就应立即取出并用清水冲洗掉余酸。

二、缓蚀剂的作用与品种

缓蚀剂的作用机理有多种说法,一般认为缓蚀剂本身带电荷,与锈及氧化皮的吸附力很差,不能形成保护膜,所以锈及氧化皮被酸不断地溶解下去。缓蚀剂易于吸附在基体金属上并形成分子膜保护金属,同时增加了氢的超电压,阻止了酸的作用,以达到缓蚀的目的。

缓蚀剂的种类较多,一般是含 O、N、S 的无机或有机化合物,如硫脲、若丁(含磷二甲苯硫脲、食盐、糊精、皂角粉)、乌洛托品(六次甲基四胺)等。

盐酸中常用的缓蚀剂为乌洛托品,硫酸常用若丁或硫脲,而硫脲与甲醛的缩聚物在磷酸介质中的缓蚀效果较高。近年来还合成了一些新的高效缓蚀剂,因此化学除锈时应根据酸液的种类不同选择效率高的缓蚀剂。其添加量为酸量的 0.05% ~ 0.5%。用量少,缓蚀效果差,用量太大,影响去锈速度,有时还会产生副作用。缓蚀剂的缓蚀效率随温度升高而下降,有的甚至会失效,因此每种缓蚀剂都有一定的允许使用温度。几种缓蚀剂在允许使用温度下的缓蚀效率见表 2-6-1。

表 2-6-1 几种缓蚀剂的缓蚀效率

名称	用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	在 10% 硫酸中	在 10% 盐酸中	允许使用温度/ $^{\circ}\text{C}$
硫脲	4	74	—	60
乌洛托品 + 三氧化二砷	5 + 0.075	93.7	98.2	40
若丁	5	96.3	—	80 以下

三、各种酸除锈性能比较

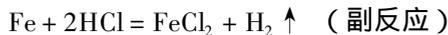
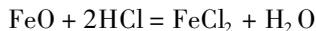
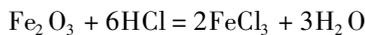
(一) 硫酸 (H_2SO_4)

属强酸,除锈效果好,挥发性小,酸雾少,溶液使用寿命长,成本低,但室温反应速度较慢,受温度影响较大,较易产生氢脆或过腐蚀现象。

硫酸的使用浓度为 5% ~ 20%,操作温度 60 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$,对 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的浸蚀不及盐酸,但对氧化皮的机械剥离作用大,所以生产中常常采用一定比例的硫酸与盐酸组成混合酸,其浸蚀效果更好,配制酸液时,只许将浓硫酸倒入水中,绝不能相反。

(二) 盐酸 (HCl)

属强酸,除锈速度快,可常温下处理,产生氢脆或过腐蚀现象比硫酸轻,成本低,但挥发性大,劳动条件差,消耗量大,需及时更换。盐酸的使用浓度为 10% ~ 20%,温度室温 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$, Fe^{2+} 含量为 130 ~ 150 g/L 以下有效。除锈反应如下:



(三) 磷酸 (H_3PO_4)

磷酸属中强酸,除锈效果中等,不挥发,除锈后金属表面生成保护性的磷化膜,对金属不产生氢脆或过腐蚀现象,但成本较高。

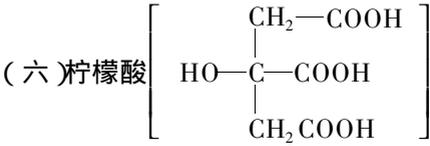
磷酸的使用浓度一般为 15% ~ 20%,温度 40 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$, Fe^{2+} 含量在 50 g/L 以下除锈效果较好。磷酸除锈及生成磷化膜的反应比较复杂,可参见磷化处理工艺。

(四) 硝酸 (HNO_3)

属挥发性酸,主要用于铜、铝及合金、不锈钢等材料酸洗,效果较好。使用浓度 10% 以上,常温操作。

(五) 氢氟酸 (HF)

酸性较弱,不单独使用,常与其他酸混合,以增强酸洗效果。用于不锈钢或带型砂的制品的清洗。成本高,较易挥发,毒性大,应注意安全。



柠檬酸属有机酸,溶解锈蚀的能力比一般有机酸强,特别是对磁铁矿型的锈蚀($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$)有很高的溶解能力,反应生成物也比较稳定,对奥氏体钢不易产生应力腐蚀,腐蚀性较小,适用于钢铁表面轻锈蚀的去除,但成本较高。

柠檬酸的使用,浓度为 1% ~ 3%,温度 70 ~ 80℃,一般采用喷淋法施工。

四、化学除锈液配方

化学除锈液配方很多,有一种酸与缓蚀剂组成的,也有多种酸混合而成的,可根据工件材质和实际情况选用。常用化学除锈液配方见表 2-6-2。

表 2-6-2 常用化学除锈

材料名称及用量	工艺条件	适用范围
硫酸 5% ~ 15%(质量) 若丁或硫脲 0.3% ~ 1%	65℃或稍高	碳素钢及低、中合金钢
盐酸 5% ~ 20% 乌洛托品 + 三氧化二砷 = 5 + 0.075(g/L)	40℃以下	
盐酸 100g/L 氢氟酸 10 ~ 20g/L	30 ~ 40℃	铸(铁、钢)件
A 硝酸(1.42)10%(体积) 氢氟酸(1.24)2% B 硫酸(1.84)10% 先在 A 中浸渍,再在 B 中浸渍	65℃ 80 ~ 90℃	不锈钢及耐蚀合金
硫酸 5% ~ 10%(体积)	室温 ~ 80℃	铜及铜合金
硫酸 10% ~ 15% 重铬酸钠 15% ~ 30%	室温	

材料名称及用量	工艺条件	适用范围
A 硫酸 50% ,硝酸 20% ~ 25% 盐酸微量 ,水 余量 溶液波美密度 40 ~ 42 B 硫酸 50% ,硝酸 25% ~ 30% 盐酸 0.3% ~ 0.5% ,水 余量 溶液波美密度 (Be) 42 ~ 44 先在 A 中浸 ,后在 B 中浸渍	$\approx 30^{\circ}\text{C}$ 3 ~ 5 (s) $< 30^{\circ}\text{C}$ 1 ~ 3 (s)	铜及合金光泽性化学侵蚀
盐酸或氢氟酸 2% ~ 3% (质量)	快速进行	锌及合金
硫酸 :1 份 ,硝酸或盐酸 1 份 ,混合后再以 10 倍水稀释	常温 1mm	
硫酸 2 ~ 4g/L 三氧化铬 (铬酐) 100 ~ 150g/L	室温 0.5 ~ 1 (min)	
铬酐 35g/L ,硫酸 172g/L 氢氟酸 5g/L	65 $^{\circ}\text{C}$	轧制铝合金
硝酸 10% ~ 30% 氢氟酸 1% ~ 3%	室温 0.1 ~ 0.3 (min)	
在硝酸中 (1.42) 室温下浸 10 ~ 15s → 中间洗净 → 在 45g/L 的氢氧化钠中 ,65 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$ 浸 10s → 水洗 → 在硝酸 (1.42) 1 份 ,氢氟酸 1 份混合酸中 ,室温下浸 3 ~ 5s → 洗净 → 在硝酸 (1.42) 中 ,室温浸 10 ~ 15s		铸造铝合金
铬酸酐 18% (质量)	90 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$	镁及其合金
硫酸 24ml/L 硝酸 78ml/L	常温	
盐酸 60% ~ 70% (体积) 水 30% ~ 40%	室温 ,阳极 2 ~ 2.5A/dm ² 1 ~ 1.5 (min)	黑色金属电解去锈 经热处理的轴类、齿轮等 ,对尺寸变化限制较严的工件的电解除锈
硫酸 (1.84) 4.75g/L 盐酸 (1.16) 10.3g/L 氯化钠 22.5g/L	65 ~ 82 $^{\circ}\text{C}$,铅为阳极 工件为阴极 ;7.5A/ dm ² 去锈后工件表面 镀上一层铅可在 93 $^{\circ}\text{C}$ 溶液 (NaOH 30g/ L Na ₃ PO ₄ 30g/L) 中 , 阳极处理退镀	

五、中和与水洗

中和是指用碱中和金属经化学去锈、水洗后残留在其上的酸液。化学除锈的工件虽然经过水洗,但在工件表面,尤其是焊缝、小孔、深孔等部位仍残留酸液,很易使金属再次遭受腐蚀,因此必须在水洗后进行中和处理。即用碱中和残酸,常用的碱为碳酸钠,浓度 $20 \sim 50\text{g/L}$,溶液 pH 值为 $9 \sim 11$,操作温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$,时间 $0.5 \sim 1\text{min}$,中和后再以水冲洗干净工件上的余碱。处理方式可以是浸渍式,也可以是喷淋式。

水洗是指工件经去油、去锈、中和等各项表面处理后以水洗去其上的处理液。这是表面处理的中间工序,又是表面处理工艺不可缺少的组成部分。水洗质量的好坏对于表面处理工艺的稳定性和产品的外观、耐腐蚀性等质量指标有重大影响。为保证表面处理质量,水洗时应注意以下因素:

(一)水的质量

工业用水中含有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等离子,还可能含有某些有机物。这些杂质离子一旦带入电镀溶液或转化膜处理液或电泳漆液中。既可能影响槽液的稳定性和使用寿命,又可使防护层产生粗糙、针孔等弊病。清洗不好有时还会造成防护层耐蚀性不合格的情况。所以要求高的工厂,对清洗水质有明确的规定,如航空工业中硫酸阳极化清洗用软化水中 $\text{Cl}^- < 15\text{ppm}$,总盐含量 $< 50\text{ppm}$ 。

(二)水洗方式

又分单级水洗和多级水洗方法。前者多用于涂装行业,后者多用于电镀等行业。

单级水洗又分浸洗(在不流动的水槽内清洗)、漂洗(在流动的水槽内清洗)、喷淋清洗或冲洗和气雾清洗(用专门的喷射器使空气与水混合喷出,形成雾状)。其中漂洗与喷淋是最常用的清洗方式。

多级清洗又分:多级浸洗,多级漂洗,逆流漂洗(逆流漂洗示意图见图 2-6-1),多级喷淋或气雾清洗等方法。

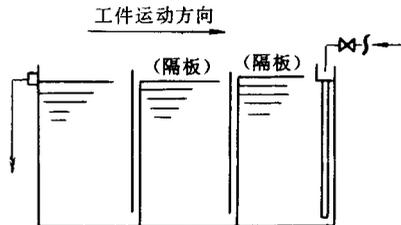


图 2-6-1 逆流漂洗示意图

就清洗效果而言,漂洗比浸洗好,多级清洗比单级好。对于简单的零件,喷淋清洗更好,在生产中可根据需要选定。为了获得好的清洗效果,亦可采用单级清洗与多级清洗组合的方式。

(三)水的温度

清洗水一般都采用室温,过去在脱脂后的水洗,大都采用热水,其原因是对残余的碱液清洗效果更好。但由于水温较高,工件表面干得较快,碱液不能全部洗掉,则在表面形成碱疤,影响下道工序的质量。所以,不管是碱洗,酸洗还是磷化后的水洗,均采用室温为宜。既保证质量,又节省热源。

(四)水洗时间

水洗时间与被清洗的溶液及工件形状有关,工件形状愈复杂,被清洗的溶液浓度愈大,则水洗时间愈长,一般 $1 \sim 2\text{min}$ 即可。流水作业中,水洗时间已定,则清洗水应及时更换。

(五)工件形状

工件形状复杂一般采用浸洗或漂洗,工件形状简单,则采用喷淋清洗。

(六)水洗液的浓度

通常用水洗后(单级清洗)或最后一级(多级清洗)清洗槽中污物的浓度来表示。对于电镀清洗,粗略地说,清洗水的污染极限是:工序间清洗 750×10^{-6} ,最后清洗 150×10^{-6} ,光亮电镀后的清洗为 40×10^{-6} 。

对前处理工序间的清洗,最后一次清洗,即进入后续工序前的清洗,应有严格的浓度要求。

六、碱去锈及除氧化皮

与酸去锈比较,碱去锈具有以下特点:不腐蚀设备,对被洗材料不产生氢脆,油污与锈可同时除去,除锈后不需中和处理。但操作温度高($90 \sim 100^\circ\text{C}$),处理时间长。

碱本身不能除锈,要使其能除锈及氧化皮,在碱液中必须加入铁的络合剂。作为三价铁的络合剂有氰化物、柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸,乙二胺四乙酸钠(EDTA)等,其中EDTA尤为突出。

碱除锈液配方就是在碱液或碱中加入适量的EDTA或葡萄糖酸钠、氰化物等物质组成,如果锈蚀严重可以通电加速碱液去锈过程。具体配方及工艺条件有:

(一)碱液法

用于钢铁除锈及除氧化皮。用苛性钠溶液,加入葡萄糖酸钠。

对于轻锈 :总浓度 60 ~ 120g/L

苛性钠 :葡萄糖酸钠 9:1 ~ 4:1

温度 :80℃ ≈ 沸点

对较重锈 :总浓度 240 ~ 360g/L

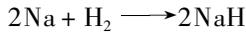
苛性钠 :葡萄糖酸钠 9:1 ~ 4:1

温度 :80℃ ≈ 沸点

亦可采用碱液作电解除锈。

(二)熔融碱法

在苛性钠熔融槽中添加金属钠 ,吹入氢气生成 NaH :



NaH 具有强还原作用 ,可以使氧化物还原 :



NaH 的浓度以 1.5% ~ 2% 为宜。

在此熔盐中除锈及除氧化皮 ,只需数秒钟。主要用于耐热钢、工具钢、合金钢、不锈钢、铸铁、铜合金等热氧化皮的去除。

七、去油除锈综合处理

去油除锈综合处理又称除油除锈“一步法”或“二合一”。即除油除锈在同一个槽中一次完成的方法。沿用的除油、除锈工艺需经过除油→水洗→除锈→水洗等四道工序 ,才能获得一个洁净的表面。采用除油除锈“二合一”法只需综合处理→水洗两道工序。可简化操作步骤 ,提高工效 ,节省生产场地和生产设备。所以是表面预处理的好方法。在金属表面油污及锈蚀均不太重的情况下 ,能充分发挥它的优越性。

钢铁件去油除锈综合处理中 ,去油一般选用能耐酸的 OP 乳化剂、平平加、十二烷基苯磺酸钠、601 清洗剂等。除锈用硫酸或盐酸。去油除锈综合处理液配方及工艺条件见表 2-6-3。

综合处理温度不宜过高 ,否则缓蚀剂的缓蚀效果差。处理方式一般采用浸渍法 ,如果采用喷淋方式 ,则应采用低泡清洗剂或加入适量消泡剂 ,清洗剂或表面活性剂的浓度可以减低。

八、化学除锈膏除锈

在化学除锈液中加一些惰性填料如白土、硅藻土等 ,配制成半流动状的稠厚膏体 ,使

用于不便浸泡入酸液槽中的大型部件上除锈,或部件的局部除锈。除锈膏中使用的酸也包括硫酸、盐酸或磷酸或混合酸,亦加入酸洗缓蚀剂等。配成的膏体于常温涂覆在部件上,涂覆厚度约为1~5mm,经一定时间作用后检查,如锈未除尽,将膏体翻动待锈除尽。

表 2-6-3 去油除锈综合处理液配方及工艺条件

材料名称	编 号			
	1	2	3	4
	配方与工艺条件			
硫酸(1.84)	10%~20% (质量)		10%~20%	35~45 mL/L
盐酸(1.19)		900~1000 mL/L		950~960 mL/L
OP-乳化剂		1~2g/L	0.5%~1%	1~2g/L
平平加	0.6%			
十二烷基苯 磺酸钠	0.6%			
601清洗剂			20~30 mL/L	
若丁	酸量的 0.4%			
乌洛托品		2~3g/L		3~5g/L
温度/℃	60~70	90至沸腾	70±5℃	80~95

如果除锈膏用于结构的立面上,宜调配稠度较大的膏体。表 2-6-4 为除锈膏配方及配制方法示例。

表 2-6-4 除锈膏配方及配制方法

适用金属	配 方	处理温度及时间	除锈膏配制方法
钢铁	(1)盐酸:40%;乌洛托品:2%;水:58%;细锯末及耐火泥 适量	室温 20~60min	先将盐酸加入水中,再加乌洛托品及其它
	(2)盐酸:5%;磷酸:20%;硫酸:40%;乌洛托品:0.8%;三氧化二砷:0.09%;水:35%;白土 适量	室温 20~60min	先将酸慢慢加入水中,再加乌洛托品及其它

适用金属	配 方	处理温度及时间	除锈膏配制方法
钢铜件	氧化铝:15%;淀粉:30%;草酸:15%;硫脲:1%;乌洛托品:1%;蒸馏水:38%	室温	将氧化铝和淀粉用水混合,搅拌均匀,在100℃煮成糊状,然后加入草酸、硫脲和乌洛托品,继续搅拌0.5h,冷后使用
铝合金	硝酸:150~200g;重铬酸钾:15~20g;水:1L;硅藻土:适量	15~30℃	

九、用除锈电极除锈

以普通碳素钢作为阳极,附木柄以便持取,电极与除锈面间以厚布等棉织物隔开。工作时此电极接于蓄电池正极,要除锈的锈面接于蓄电池的负极,除锈电极上的布沾以电解除锈液(宜使用碱性除锈液)。手持除锈电极,在通电情况下,在锈面上擦拭,对锈面作阴极除锈。

此法装备简单轻便,除锈效率高,不损伤基体金属,适用于大型制品局部除锈,特别适用于现场除锈。

第三节 不同基材化学除锈方法

化学除锈法的一般工艺过程是:除油→冷水洗(2次)→化学除锈→水洗→中和→水洗。水洗后如果不立即进行后续工序施工,工件应进行防锈处理。

对于不同的基材,除锈工艺有所区别,下面例举常用金属的典型去锈方法。

一、碳素钢及低、中合金钢

①硫酸除锈,继以中和及水洗。一般采用浸渍或喷淋除锈方式,酸液配方及工艺条件参见表2-6-2。对于经过热处理的轴类,齿轮等,对尺寸限制较严的工件,宜采用电解除锈工艺,也参见表2-6-2。

②盐酸除锈,继以中和及水洗。

③磷酸除锈,继以中和及水洗。方法有多种:一是在10%~20%(重量)的磷酸中处理;二是先在硫酸中除锈,再在磷酸(2%~10%)中处理;磷酸中加少量硝酸、氢氟酸及醋酸用于处理硅钢。磷酸处理后,表面得钝化膜。残余磷酸可用阳离子交换树脂回收。处理时需加热。

④碱液电解除锈:工件作阴极,槽作阳极。在 NaOH 液中,可加螯合剂如 EDTA,适合于锈蚀严重的机械修复前的处理。

⑤膏剂除锈适合于大型或固定装备。

二、不锈钢及耐蚀合金

①按表 2-6-2 工艺处理。

②氢氧化钠浴处理 含有 NaOH 0.75% ~ 2.5% 的 NaOH 浴,在 399℃ 熔融,工件上的氧化物部分被还原。处理后淬入水中时发生大量蒸汽,使氧化皮撕裂。处理后最好再经 H_2SO_4 或 $HNO_3 + H_2F_2$ 处理。

③氧化盐浴处理 温度在 480 ~ 540℃ 间,处理时间 15min,水淬后再进行 H_2SO_4 或 $HNO_3 + H_2F_2$ 处理(此法对铬、不锈钢较有效)。

三、铜及铜合金

铜及铜合金可按表 2-6-2 配方及工艺处理。

四、锌及其合金

可按表 2-6-2 工艺施工。

五、铝及合金

轧制合金在 CrO_3 35g/L, H_2SO_4 172g/L, H_2F_2 5g/L 的混合酸中,65℃ 去锈 1 ~ 3min。经洗净后,在浓硝酸中浸 10 ~ 15s,水洗干净。

六、镍及合金

①去除镍上薄层的氧化层,可在 HNO_3 (1.41)2.25L, H_2SO_4 (1.84)1.50L, NaCl 30g 的混合液中浸几秒钟,继以冷热水洗,如有残酸,以氨水中和。

②较难去除的含 Cr20% 的镍铬铁合金,可以 HNO_3 (1.4)4 份和 H_2F_2 (1.24)1 份配成混合酸,再以 3 倍的水稀释,于室温下浸蚀 4h。

七、钛合金

钛合金以氧化盐浴处理,应在 510℃ 内,水淬后,再在 HNO_3 (1.42)10%, H_2F_2 (1.20)0.25% 的混合液中浸 15s。

第七章 表面清洁度要求 及其检测技术

第一节 表面清洁度一般要求

表面清洁度,一般是指经去油、去锈、去氧化皮及其他腐蚀产物、去旧涂膜,甚至包括磨光与抛光等工艺处理后,获得所需表面的洁净程度。在许多情况下,表面清洁度是指去除油污的程度。表面清洁度的一般要求是:

一、彻底去除油污

使用各种方法,彻底除去金属或非金属表面油污,使其由憎水或局部憎水性变成亲水性。这是衡量表面清洁度的最重要的指标,也是表面预处理的主要目的。

二、彻底除去金属表面的杂物

包括腐蚀物、焊渣、型砂、旧漆膜。使其露出金属的本色。除去非金属表面的杂物、旧漆膜,使其呈现非金属的纯净表面。从而使金属和非金属表面变成亲水表面。这也是表面清洁度的重要内容和表面预处理的目的一。

第二节 检测技术

表面清洁度的高低是衡量表面预处理质量好坏的指标。但是迄今为止,还没有一种简单而灵敏的检测清洁度的方法,加上表面处理各行业对表面清洁度的要求不完全相同,如电镀、表面膜转换对表面清洁度要求高,前处理后工件表面不能沾有任何油污,否则镀层附着不良,甚至无法电镀和进行膜转换,而防锈封存则要求较低,因为它的后续工序多为油封(涂防锈油)。所以各行业均根据自己的要求和条件不同,选用不同的方法来检测工件表面清洁度。检测表面清洁度的方法如下:

1. 在 GB4879—85 和 GJB145—86 中规定检验清洁度的方法见表 2-7-1。

表 2-7-1 检验清洁度的方法

方 法	说 明
目测	在室内白天光线或照明度相当的日光灯下,用肉眼检查表面有无残留的污物,如有任何明显污物则为不合格
擦拭法	用清洁不掉毛绒的白布或黑布擦拭,观察布的表面有无异物污染,如有明显的沉积污染为不合格
溶剂法	用未污染的溶剂清洗产品表面,观察或分析溶剂中无污物、悬浮或沉淀,如溶剂被污染为不合格
残留碱、酸检验法	将清洗后的金属表面润湿,即干燥表面用蒸馏水润湿一部分,用精密 pH 试纸,检验 pH 值, pH 值应在 6~8 为合格

2. 美国电镀工作者协会(AES)项目 No12 有关清洁度检测方法的分类及灵敏度见表 2-7-2。各种试验方法如下:

(1) 揩拭法

用清洁柔软的白纸揩拭金属表面,然后检查粘附在白纸上的污染物质,有无污物一目了然。对于白色残留物用黑色布为宜。因为是肉眼检查,灵敏度不高,但如果熟练,还是能够直观地鉴别清洁程度的。

表 2-7-2 清洁度检测方法的分类

油污形态	脂肪酸		脂肪酸酯		中性油		石蜡系油		平均
	硬脂酸	油酸 硬脂酸 混合物	三硬脂酸酯	甘油三 棕榈 酸酯 橄榄油	SAE60 马达油	SAE50 马达油 矿物油 切削油	润滑油	矿物油;SAE10 马达油;101 切削油	
表面加工状态	抛光面	无光泽	无光泽	抛光面	/	无光泽	/	无光泽	抛光面
	名称 挂水试验 (喷雾花纹) 雾化法	$<2 \times 10^{-7}$ 1.5×10^{-7} 2×10^{-8}	5×10^{-7} 3×10^{-8}	3×10^{-7} 3×10^{-8}	— 3×10^{-8}	1×10^{-8} —	1.5×10^{-5} 1×10^{-7}	— —	9×10^{-8} 4×10^{-7}
示踪法	—	—	3×10^{-5} (1×10^{-7})	— 3×10^{-5} (1×10^{-7})	1×10^{-5} (2×10^{-7}) (1.7×10^{-7}) (1.7×10^{-9})	—	4×10^{-5}	4×10^{-5} (2×10^{-7})	1×10^{-5} (2×10^{-7}) 1.7×10^{-7} (1.7×10^{-9})
	放射性物质	—	—	—	—	—	—	(2×10^{-7})	(2×10^{-7})
化学法	—	—	3×10^{-5}	—	—	—	—	1×10^{-4}	6×10^{-5}
	孔隙率试验 硫酸铜 液浸渍	—	3.5×10^{-5}	—	4×10^{-6}	—	—	—	9×10^{-6}

(2) 水润湿法

表面有油污,哪怕是极薄的油膜,均不能被水润湿。这是采用本法的依据。但应注意,清洗后表面如果残留有可溶的药剂或表面活性剂,它也是亲水的,所以有可能导致判断上的错误。

与润湿有关的试验方法:

1) 水滴试验

又称水珠试验,在水珠滴在工件表面,除油不彻底的表面,水滴成球形,表面倾斜时会滚落下来。除油彻底时,水滴散布于表面呈水膜。

2) 接触角测量法

用接触角测量仪测量滴在表面上的水滴接触角的方法。接触角越小,表明除油程度越高。

3) 挂水试验

将被检物放入水中,然后提起,或者往表面上浇水,使水覆盖表面,观察挂水后水膜被油膜间断的状态,就是挂水试验。这种方法可判断厚油膜,但对于薄油膜散布的表面,水覆盖于油膜上时产生所谓“桥接现象”,有时会被误认为是完全润水。

4) 喷雾试验

用喷雾器向表面喷射水雾,观察挂水状态(即斑纹)。也有使用溶解有染料的水进行喷雾试验的,以便明显识别挂水状态。雾化试验时,喷雾的压力、时间、与被检表面的距离、喷雾面积以及被检面角度等都有具体规定,故可得到明显而重现性好的润湿斑纹。

(3) 电镀法

将钢铁件浸入硫酸铜溶液中(浓度为 $10 \sim 20\text{g/L}$),观察其表面上铜析出情况。清洁的表面应全部被铜覆盖。

(4) 荧光染料法

荧光染料在黑暗中被紫外灯照射后能发出荧光,既使微量也能被发现。利用这个原理,事先在油脂或污垢中加入荧光染料,通过荧光观察除油后残留的油脂。也可以在除油后采用喷雾法,使荧光染料溶液中的染料吸附在油污上进行鉴别。如果使用荧光分光光度计还可以很方便地进行定量检测。

(5) 放射线法

将含有放射性同位素(如 C^{14} 、 S^{35} 等)的油污涂覆表面,然后用盖格-弥勒尔计数管测量除油后表面残留物的放射能。此法虽然不适合现场检验,但却是一种极灵敏的方法。

(6) 其他方法

椭圆对称、反射型红外吸收光谱等方法,对研究表面沾污状态也是很理想的检测手段。

3. 其他试验方法

(1) 验油试纸法

是将脱脂并经过冷水冲洗后金属表面,用一种极性溶液滴在其上,并把溶液铺开,然后将验油试纸紧贴在溶液膜上,如果油污去除得干净,则验油试纸的整个表面可与金属表面上的极性溶液完全接触,并显连片的红色。如果有油污附着,则由于极性溶液在油膜上不能把整个表面润湿,而呈现水珠状,因此验油试纸出现的红色是不连续的稀疏块状。

此法灵敏度高,每 m^2 金属表面沾附 0.01g 油污即可检验出来;操作方便,检验时,把极性溶液涂覆在被检验的金属表面上,然后贴上验油试纸, 1mm 内即可得出结果;本法适用于钢铁件、铜、铝等各种金属表面上油污的检验。

采用验油试纸法检验时注意事项:

钢材表面除油水洗后应立即进行本法检验,检验时,对于水平位置的平面,应用洁净玻璃棒把表面净水往复平刮数下,使其向四周铺开;对于垂直位置的平面,或任何位置的球面、弧面,应用滴管把较多量的极性溶液(约 0.5mL 连续沾涂 4 次以上)沾附在表面上;将验油试纸紧贴在溶液膜上,并用手指把试纸压平, 1min 后观察验油试纸显色情况。如果验油试纸显色连成一片,与标准中合格的图谱相符,即为合格。如果试纸显色呈稀疏块状或不连续块状,与标准中不合格的图谱相符,即为不合格。

验油试纸必须放置在干净的玻璃瓶中,或在其他干净的容器中保存。在保存过程中,试纸不可沾水,也不可附着化学药品及其他脏物。

(2) 称重法

先准备一个洁净的玻璃培养皿,并在 60°C 下烘干、恒重,然后用干净的镊子把试样放在其中,分别称量其脱脂前和脱脂后的质量,即可算出每 m^2 试样面积上的含油量。此法准确度较高,较适用于实验室检测,作为生产车间生产过程中的快速检验,则达不到要求。

(3) 电镀镍法

原理与镀铜法类似,工艺规范如下:硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 240g/L ,氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $40 \sim 50\text{g/L}$,硼酸(H_3BO_3) 30g/L ,加入少量光亮剂, $\text{pH} = 4.5$,镀液温度 47°C ,电流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$,电镀时间 15min 。

镀后在 100 倍金相显微镜下观察,有无漏镀、起泡、剥离现象。

(4) 化学镀镍法

化学镀镍法比电镀镍法简单,操作方法是:将除油洗后的零件立即放入加热到 90°C 的新配制的化学镀镍溶液中。如果工件表面无油污,工件在 15min 内即有光亮的镍层出现。否则,即使零件表面上附有很轻微油污痕迹,则其表面上只有气泡聚集,而无镍镀层生成。

此外还可采用气相色谱氢焰检测法等等。

第八章 铸、锻、焊件毛坯表面净化工艺

第一节 铸、锻、焊件毛坯表面特点

由铸造、锻压、焊接成型的工件表面具有以下特点：

1. 铸造、锻压、焊接成型的钢铁件均经过高温加工，表面毛刺多，比较粗糙，氧化皮比较厚，酸对它们的溶解比较慢，因此采用酸洗法去氧化皮效果较差，生产效率较普通钢铁件低。其他金属的铸、锻、焊件表面氧化物虽比较厚，但对酸的溶解力影响不大。
2. 铸件表面附有大量型砂，表面净化时，既要除氧化皮，也要除型砂，型砂不溶于去锈的盐酸或硫酸，可溶于氢氟酸，因此酸洗铸件时必须加入氢氟酸。
3. 铸件表面有砂孔，焊件难免存在焊缝，当采用化学去油、除锈时，碱或酸液会渗入孔或缝内，难以中和与冲洗干净，造成金属内部腐蚀。
4. 焊接时需加焊药（无机盐类、膏类等），除去焊药比较困难。

第二节 表面净化工艺

铸、锻、焊件表面净化方法依其适用范围不同可分为通用方法和专用方法两类，依其作用原理不同又可分为机械法（包括物理方法）和化学法两种。

一、通用方法和机械法

通用方法是指适用于各种金属净化的方法,既去油,又除锈、除氧化皮及其他金属腐蚀产物、焊渣等。

机械法 包括手工刮削,砂纸(布)打磨,刷擦,喷砂,喷丸和抛丸,高压水除锈等方法。对于铸、锻、焊件而言,机械法就是通用法。因为采用机械法,可达到表面预处理的目的,同时又可避免采用化学法因渗酸造成金属的腐蚀。由此可见,采用机械法净化铸件、焊件有独到之处。

二、化学法和专用法

化学法包括化学去油、化学除锈。虽然也适用于各种金属,但因金属材质不同,其处理液配方和工艺条件差别比较大,各种金属均有其专用的处理技术。采用化学法时,尤其是采用酸洗法清理铸、焊件时,应事先设法防止酸渗入砂孔和焊缝内(如堵塞或焊死砂孔,修补焊缝等),事后应加强中和与冲洗处理。以免造成金属再腐蚀。

三、具体净化工艺

铸、锻、焊件表面净化具体工艺如下:

(一)机械净化法

1. 对于有毛刺的铸、焊件,首先用手工或小型工具(风动或气动工具)除去表面毛刺,然后选用以下任一方法进行表面净化。

2. 采用干(湿)喷砂法。其材质与空气压力的关系见表 2-8-1。

表 2-8-1 材质与空气压力的关系

物件种类	空气压力/kPa	砂粒尺寸/mm
大型铸件、钢锻件 3mm 以上板材等	202 ~ 405	2.5 ~ 3.0
3mm 以下板材	101 ~ 202	1.0 ~ 2.0
有色金属铸件	101 ~ 150	0.5 ~ 1.0
1mm 以下板材	30 ~ 50	0.05 ~ 0.15

3. 喷丸或抛丸 适用于较精密零件去除锻皮、铸皮及锈蚀,并可提高金属的疲劳强度。

4. 高压水喷射 压力大于 10MPa(100kgf/cm²)适用于清理铸件。

(二)化学净化法

1. 化学除油可采用碱液清洗中的相应的方法。
2. 化学除锈、除氧化皮、除腐蚀产物、去焊渣等,其工艺和适用范围见表 2-8-2。

表 2-8-2 化学除锈工艺及适用范围

序号	配 方	工艺条件	特点与适用范围
1	硫酸(1.84) 19%(重量) 氯化钠 5% 硫脲 0.4% 水 余量	65~80℃ 25~40min	除锈能力强,清理铸铁大块氧化皮,对于有型砂者可加入 2%~5% 的氢氟酸
2	氢氟酸 20(g/L) 盐酸 20g/L (40 或 80g/L) 乌洛托品 酸的 0.4%	室温	适用于铸件除锈、除型砂
3	硫酸(1.84):1 份,硝酸(1.41)1 份配成混合酸,再以 10 倍水稀释	室温 处理到气体开始产生为止	适用于锌及锌合金
4	硫酸(1.84),10%~30%	室温	铜及铜合金
5	铸造合金在硝酸(1.42)中,室温下浸 10~15s—中间洗净— 在 45g/L 的氢氧化钠液中,65~70℃浸 10s— 在硝酸(1.42)3 份,氢氟酸(1.19)1 份混合酸中,室温下浸 3~5s— 中间洗净— 在硝酸(1.42)中,室温下浸 10~15s 富硅铸造合金在铬酐 35g/L,硫酸(1.84)172g/L 液中,65℃下浸 1~5min— 中间洗净— 在混合酸(硝酸 3 份,氢氟酸 1 份)中处理— 中间洗净— 在混合酸(铬酐 35g/L,硫酸 172g/L)中,65℃下处理 1min	铝及铝合金	

采用化学法除油、去锈或去氧化皮后,工件应进行中和处理并以水充分洗去工件表面的残酸。

第三篇

表面热处理新工艺、新技术

第一章 概 论

第一节 概 述

表面热处理是一种发展较早、应用较广的表面工程技术。随着科学技术的进步,尤其是新型热源的出现,使表面热处理技术日益完善。

对钢的表面进行加热、冷却、改变表层组织而不改变其表层成份的热处理工艺称为表面热处理,也称作表面淬火技术。表面淬火的原理是:用电磁感应、火焰、激光等加热方法对零件表面迅速加热,使表面材料快速加热到相变临界点以上而转变为细小的奥氏体组织,心部材料仍保持在相变临界点以下,保持原有组织,其后再用水或油、或依靠母材快速冷却达到淬火目的,获得微细的马氏体组织,从而提高了零件的表面硬度和耐磨性。而零件心部因未发生相变,仍保持其强度高、韧性好的性能特点。这种表面处理方法常用于齿轮、轴类的表面强化。齿轮是机械工业中应用最广的零件之一,主要用于传递动力、调节速度和改变运动方向,工作时受力情况复杂。由于传递扭矩,齿轮承受很大的交变弯曲应力和较大的冲击载荷,齿面相互滚动或滑动接触,承受很大的弯曲应力,并发生强烈的摩擦。齿轮的主要失效形式有疲劳断裂和过载断裂,齿面磨损及接触疲劳破坏等。机床齿轮运转较平稳,无强烈的冲击载荷,因而通常采用45、40Cr等中碳钢制造。中碳钢经调质处理后,其抗拉强度 σ_b 可达800~1000MPa,冲击韧度 a_k 为500~600kJ/m²,强度高,韧性好。经表面淬火后,表面硬度可达55~58HRC,并在表面造成一定压应力,提高了齿轮齿面的耐磨性和抗疲劳性能。用中碳钢制造的主轴或曲轴也可用表面淬火方法提高其轴颈表面的硬度和耐磨性。

第二节 传统表面热处理技术

按照加热方式,传统表面热处理可分为感应加热、火焰加热、电接触加热等表面淬火工艺。下面仅介绍最常用的感应加热表面淬火技术。

一、感应加热表面淬火的特点

1. 加热速度快,加热时间短,一般只需几秒至几十秒钟。钢的相变速度极快,奥氏体晶粒非常细小,因此淬火后得到隐晶马氏体,表面硬度比一般淬火高 $2\sim 3\text{HRC}$,而且脆性较低。

2. 表面淬火得到马氏体,使表面体积膨胀造成较大的残余压应力,显著提高零件的疲劳强度。

3. 工件表面氧化脱碳少,零件变形小。

4. 加热温度和淬硬层深度容易控制,便于机械化和自动化操作。

5. 感应加热表面淬火设备较贵,形状复杂的零件处理比较困难。

二、感应加热表面淬火原理

如图3-1-1所示,感应圈中通以交流电,则感应圈周围将产生一个与电流相同频率的交变磁场,置于磁场中的工件(轴或齿轮等)内部产生感应电流。由于交流电的集肤效应,零件表面的电流密度最大。电阻的热效应使工件表面被迅速加热到钢的临界点 A_{c3} 以上,而后用水或油迅速冷却表面,使工件表面得到马氏体组织,从而提高了表层的硬度、耐磨性和抗疲劳性。感应加热表面淬火工件组织和硬度变化见图3-1-2。

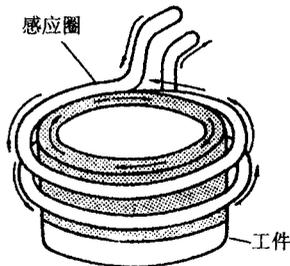


图3-1-1 感应加热表面淬火示意

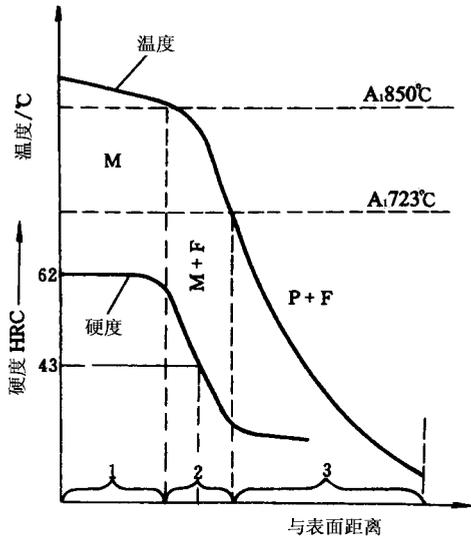


图 3-1-2 感应加热表面淬火后工件的组织 and 硬度的变化
(材料 45 钢)

感应加热表面淬火后工件表面的淬硬层深度由工件表面向内至半马氏体区的距离来表示,淬硬层深度与感应电流透入深度及加热时间有关。从表面至工件内部感应电流强度为表面最大感应电流强度的 37% 处的距离为感应电流透入深度,用 δ 表示。当加热温度高于 770°C 时, δ (mm) 可用下列经验公式估算。

$$\delta = \frac{500}{\sqrt{f}}$$

式中, f 为电流频率 (Hz)。

可见,电流频率越高,电流透入深度越小,加热层越薄,因此淬硬层深度越小。表 3-1-1 给出了电流频率与电流透入深度、淬硬层深度之间的关系。在电流频率相同时,加热时间越长,淬硬层深度越大。

表 3-1-1 电流频率与电流透入深度、淬硬层深度的关系

频率/Hz	透入深度/mm	脆硬层深度/mm
50	70	10~20
2500	10	5~10
8000	2	2.3~5.5
25000	1	1~2.5

三、感应加热表面淬火设备

感应加热表面淬火设备按输出电流的频率可分为工频、中频及高频表面淬火设备。

图 3-1-3 为工频表面淬火设备原理图。由于工频电流的透入深度大,可获得较大的淬硬层深度,所以工频电源适合于大直径零件(如冷轧辊)的表面淬火。

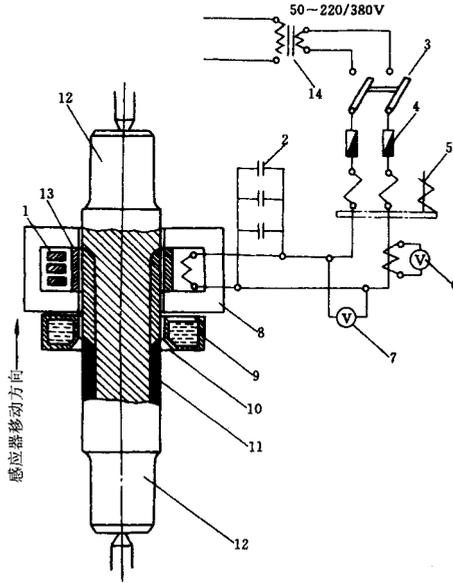


图 3-1-3 工频电源简图

- 1—感应器绕组 2—电容器组 3—电源开关 4—保险器;
- 5—接触器 6—电流互感器 7—电压表 8—感应器导磁体;
- 9—喷水器;10—淬火加热层 11—已淬火表面;12—零件;
- 13—感应器绕组绝热层;14—变压器

中频电源有中频发电机及晶闸管中频电源两种。晶闸管中频电源的原理简图见图 3-1-4。晶闸管中频电源输出电流频率有 1000、2500、8000Hz 等,如 YZ250/1 型可控硅中频电源输出电流频率为 1000Hz,最大输出功率为 250kW。中频电源用于承受扭曲、弯曲负荷的零件,如曲轴、主轴、大齿轮的表面感应加热淬火。

高频电源多为电子管式。由于电子器件的发展,现已出现晶体管式高频电源。晶体管高频电源不需要高压、不用预热,使用安全、输出功率稳定、电能转换效率高,是高频电源的发展方向。高频电源由于电流透入深度小,适合于中小型齿轮、轴类的感应加热淬火。

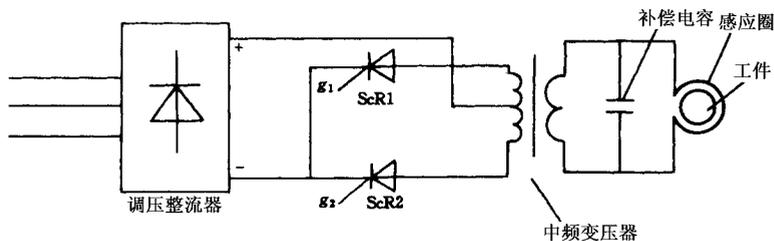


图 3-1-4 可控硅中频电源原理简图

四、感应加热表面淬火工艺

表面淬火一般用于中碳钢和中碳低合金钢,如 45、40Cr、40MnB 钢等。这类钢经预先热处理(正火或调质)后精加工成齿轮、轴类等零件,再经感应加热表面淬火。淬火温度应高于一般电阻炉内加热的淬火温度。45 钢的淬火温度为 $860 \sim 900^{\circ}\text{C}$, 40Cr 钢的淬火温度为 $880 \sim 920^{\circ}\text{C}$ 。如淬火温度过高,则在淬火层内将得到中、粗针马氏体;淬火温度过低,将得到不完全淬火组织。这都将影响表面淬火层的硬度和耐磨性。

感应加热淬火设备一次加热的最大表面积取决于该设备的最大输出功率(表 3-1-2)。

表 3-1-2 感应加热淬火设备一次加热的最大表面积(外圆加热时)

设 备	额定功率/kW	一次加热最大表面积(10^{-4}m^2)
中频电源	100	128
中频电源	200	256
高频电源	60	54
高频电源	100	90

当零件的淬火面积小于设备允许的一次加热最大表面积时,可采用同时加热的方式加热。加热后直接喷水冷却,或将零件降落到淬火槽中用水或油冷却(图 3-1-5a)。如果淬火面积大于设备允许的一次加热的最大表面积时,则采用连续淬火的方法。即零件以一定速度相对于感应圈移动,依次进行加热和喷水冷却。这种方法可用较小功率处理大的表面积(图 3-1-5b)。

感应加热表面淬火可用于零件的外圆、内孔及平面的表面硬化。经表面淬火后的零件可进行加热炉低温回火或自回火,以降低淬火应力,并保持高硬度和高耐磨性。

高碳钢也可进行表面淬火,主要应用于受较小冲击和交变载荷的工具及量具,淬火温度比中碳钢低些。T10、T12 钢的淬火温度为 $840 \sim 870^{\circ}\text{C}$, GCr15、CrWMn 钢的淬火温度为 $860 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 。15、20Cr 等低碳钢经渗碳后也可进行感应加热淬火。

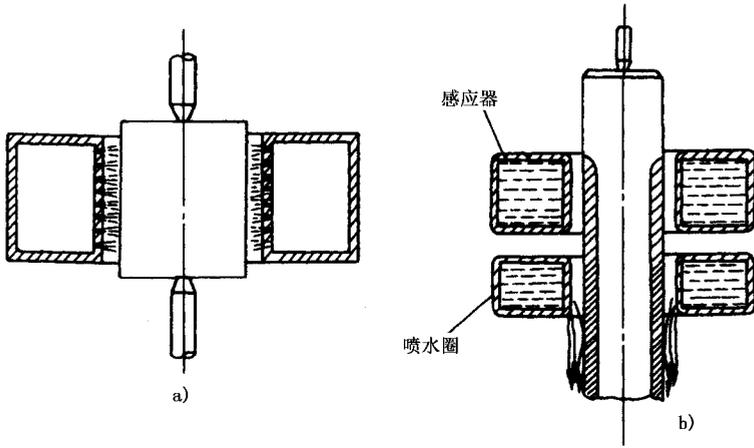


图 3-1-5 感应加热淬火方式

a)同时加热淬火 b)连续加热淬火

五、感应加热表面淬火的应用

(一) 齿轮的表面淬火

机床齿轮常用 45、40Cr 钢制造,钢材经调质处理后加工成齿轮,采用高频电源进行表面淬火,并自回火。轮齿表面组织为隐晶回火马氏体,硬度达 54~58HRC。齿心组织为回火素氏体,硬度为 20~25HRC(图 3-1-6)。

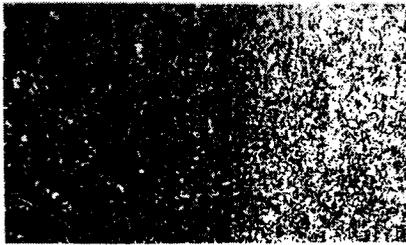


图 3-1-6 表面淬火并自回火后齿轮齿面和齿心的显微组织(400×)

(二) 轴类的表面淬火

车床主轴用 45 钢制造(图 3-1-7),经正火处理。轴颈及外锥面要求硬度为 52~55HRC,内锥孔表面硬度为 45~50HRC。采用高频电源连续加热淬火,并进行炉内 220~250℃低温回火,表面淬火层组织为回火马氏体,硬度高,耐磨性好。主轴其它部位的组织为素氏体+铁素体,硬度为 180~220HB,抗拉强度 σ_b 为 700~800MPa。内燃机曲轴用 40Cr 钢制造,经调质处理。曲轴轴颈表面要求耐磨,硬度 52~55HRC,淬硬层深

度应有 3~4mm。轴颈与曲柄臂间圆角处应有足够高的疲劳强度。因此表面淬火应采用中频电源加热,淬火后进行低温回火。淬火层为回火马氏体,曲轴其它部位为回火素氏体,硬度为 20~25HRC,抗拉强度 σ_b 为 800~1000MPa,冲击韧度 a_k 为 750~800kJ/m²。因此曲轴轴颈表面耐磨性能好,全轴强韧性高,抗疲劳性能好。

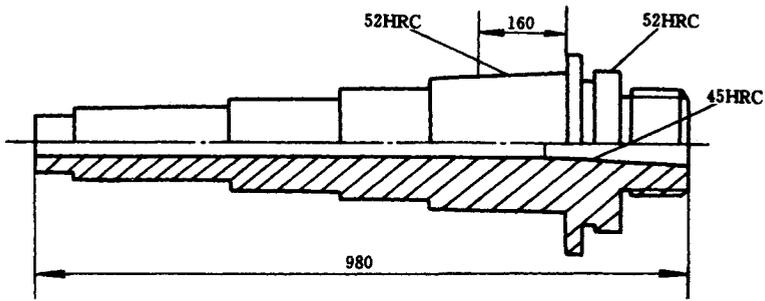


图 3-1-7 车床主轴

(三) 机床导轨表面淬火

车床床身由灰口铸铁 HT320 制成,原始组织为珠光体+细片状石墨。导轨表面要求耐磨。采用图 3-1-8 所示的方法进行高频加热表面淬火,导轨表面获得马氏体+细片状石墨组织,硬度提高到 48~52HRC,淬硬层深度约 1.5mm,提高了导轨表面的耐磨性。

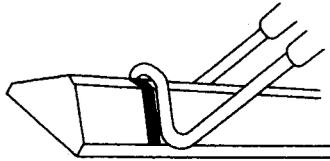


图 3-1-8 车床导轨的感应加热表面淬火

第三节 新型表面热处理技术

一、高频脉冲感应加热表面淬火

高频脉冲感应加热淬火,使用 20~30MHz 的高频脉冲,通过感应圈在毫秒级极短时

间内使工件表面急速加热到淬火温度,然后自冷。这种方法也叫高频感应冲击淬火。图 3-1-9 为高频脉冲感应加热淬火设备原理简图,表 3-1-3 给出了高频脉冲淬火和普通高频淬火在工艺上和效果上的比较。这种表面处理已在带锯锯齿的强化上得到应用(图 3-1-10),使带锯的使用寿命大大提高。

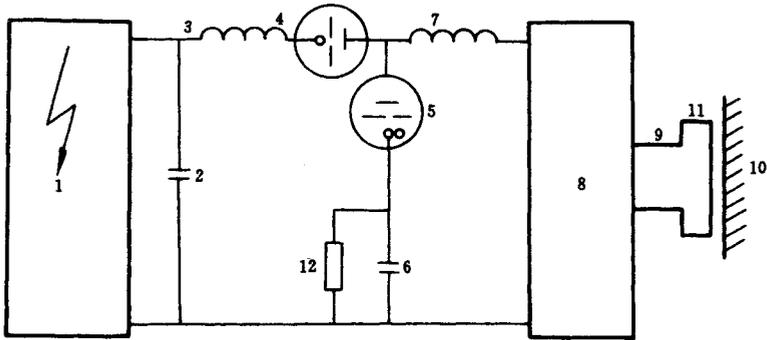


图 3-1-9 高频脉冲感应加热淬火设备原理简图

1—高压电源,2—电容器,3—高频保护扼流圈,4—高压接通闸流管
5—切断用闸流管,7—扼流圈,8—输出部分,10—工件,11—感应器,12—电阻

表 3-1-3 高频脉冲感应加热淬火与普通高频感应加热淬火的比较

	普通高频淬火	高频脉冲感应加热淬火
频率	200kHz	27.12MHz
功率密度	$2 \times 10^6 \text{ W/m}^2$	$1 \sim 3 \times 10^8 \text{ w/m}^2$
实用最短淬火时间	0.1 ~ 5s	1 ~ 100ms
最低淬火深度	0.5mm	0.1mm
可淬火面积	如连续移动,无限制	以每次冲击淬火带最大宽度 3mm 计,为 10 ~ 100mm ²
感应器的感应系数	2 ~ 3 μ H	常用范围 10 ~ 10nH
感应器的冷却方式	水冷感应器	截面积约 5mm ² 的细线或薄板感应器每次冲击用压缩空气冷却,无须用其他方法冷却
淬火方式	喷水	自冷,无须冷却剂
组织	普通马氏体	极其微细的针状马氏体
变形量	变形量较小	变形量极微,难以测出

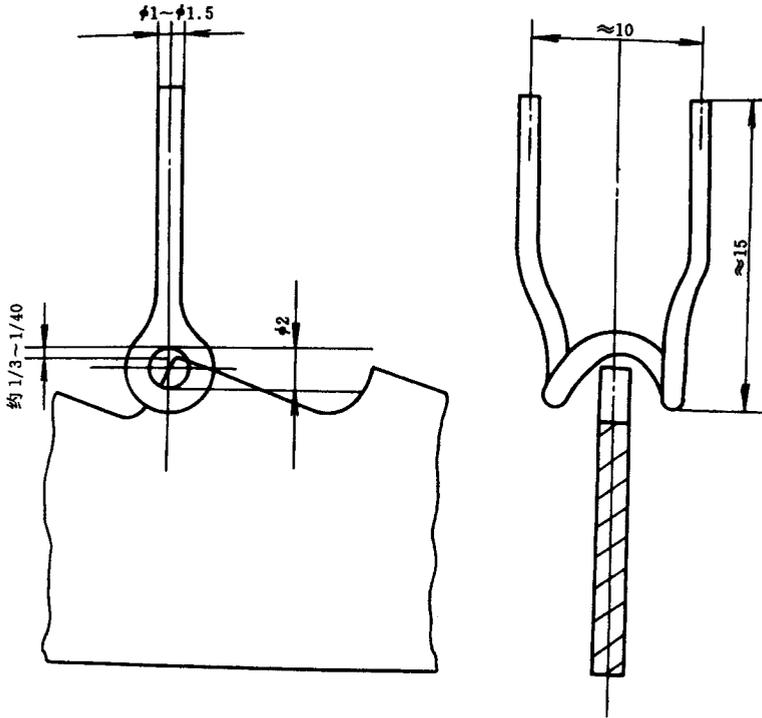


图 3-1-10 带锯锯刃高频脉冲感应加热淬火
(内径 $D=1\sim 3\text{mm}$ 根据刀刃的大小而定)

二、高频电阻感应加热表面淬火

这是一种用高频电流对材料表面同时进行感应加热和电阻加热实现表面淬火的方法。其原理如图 3-1-11 所示。

当通以高频电流(频率 $300\sim 400\text{Hz}$)时,工件表层的一部分直接通电加热,与此同时邻近感应器又使工件表面产生感应加热,两种作用使工件的表层和表面加热,当达到淬火温度,切断电源。由于加热速度极快,加热部分仅限于某一范围,周围及深处的冷母材迅速导热,可使加热区激冷,实现自冷淬火。淬硬层深度取决于所使用的频率、加热时间和功率。一般在 $0.35\sim 0.37\text{mm}$ 范围内。在高频电阻感应加热时,功率密度为 $8\times 10^7\sim 2.3\times 10^9\text{W/m}^2$,输入功率 $30\sim 300\text{kW}$ (根据淬火带的长度、宽度而定),加热持续时间一般不超过 0.5s 。如 1095 钢在 0.25s 内便可获得长 50mm 、宽 16mm 、深 0.75mm 的淬火带,硬度为 62HRC。日本已将此技术应用于动力转向装置齿条轴的齿条硬化处理。此外还可应用于凸轮轴、汽缸内表面的强化。这项技术的优点是不需淬火介质,不需真空室,无需黑化处理,淬火变形非常小,节能。设备投资费用仅为激光或电子束设备的三分之

一。硬化带的形状可随邻近感应器导电管的形状变化,获得 S 形、锯齿形、波浪形等表面淬火轮廓。

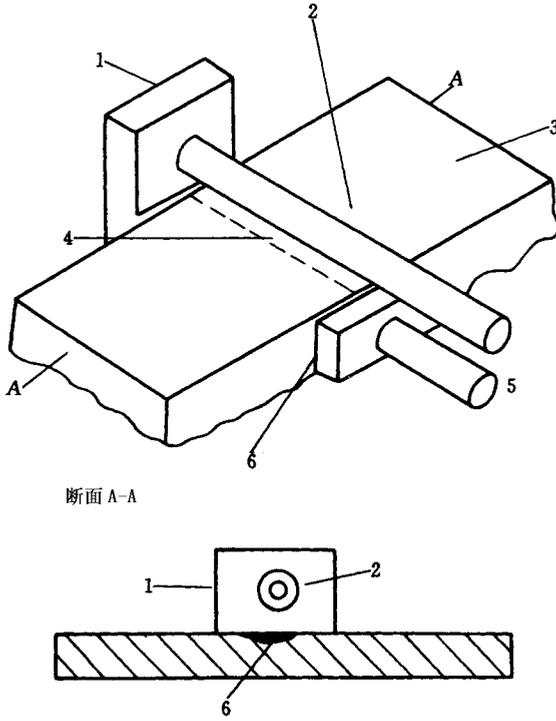


图 3-1-11 高频电阻感应加热表面淬火原理示意图

1—电触头 2—邻近感应器 3—工件 4—电流 5—高频电流 6—加热部分

第二章 表面化学热处理新技术

第一节 概 述

化学热处理是在一定温度下,在不同的活性介质中,向钢的表面渗入适当的元素,同时向钢的内部扩散,以获得预期的组织和性能为目的的热处理过程。渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硼、渗硫、渗铬、渗铝等。化学热处理与一般热处理的区别在于,它通过改变钢表面的化学成分和组织,达到改善表面性质的目的,使得用单一材料制作的零件,在表面和心部具有显著不同的两种性能。它在工业中得到越来越广泛的应用。

化学热处理包括下述三个基本过程。

一、化学介质的分解

在一定温度下,化学介质可发生化学分解反应,生成活性原子。通常,为了增加化学介质的活性,还加入适量催化剂或催渗剂,来加速反应过程,降低反应温度,缩短反应时间。例如,固体渗碳时加入碳酸盐,渗金属时常用氯化铵作为催渗剂。此外,稀土元素的应用也具有很明显的催渗效果。

二、活性原子的吸收

介质分解生成活性原子,如 C 、 N 等,为钢的表面所吸附,然后溶入基体金属铁的

晶格中。碳、氮等原子半径较小的非金属元素容易溶入 $\gamma\text{-Fe}$ 中形成间隙固溶体,碳也可与钢中强碳化物元素直接形成碳化物。氮可溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 中形成过饱和固溶体,然后再形成氮化物。

三、原子的扩散

钢表面吸收活性原子后,该种元素的浓度大大提高,形成了显著的浓度梯度。在一定的温度条件下,原子就能沿着浓度梯度下降的方向定向扩散,结果便能得到一定厚度的扩散层。

表征扩散过程速度的一个重要参数是扩散系数 D 。它的物理意义是,在浓度梯度为 1 的情况下,在单位时间内,通过单位面积的扩散物质量。扩散系数越大,则扩散速度越快。影响扩散速度的主要因素是温度和时间。

扩散系数和温度的关系,可由下式表示:

$$D = Ae^{\frac{Q}{RT}}$$

- 式中 D ——扩散系数;
 e ——自然对数之底;
 T ——热力学温度;
 A ——方程式参数;
 R ——气体常数;
 Q ——扩散激活能。

温度越高,扩散系数越大。如碳在铁中的扩散系数,当温度自 925°C 增至 1100°C 时,会增加 7 倍以上;而铬在铁中的扩散系数,当从 1150°C 增至 1300°C 时会增大 50 倍以上。

当温度一定时,加热时间越长,扩散层的厚度便越大,扩散层厚度与时间的关系为

$$\delta = k\sqrt{\tau}$$

- 式中 δ ——扩散层厚度;
 τ ——时间;
 K ——常数。

第二节 渗碳工艺

钢件在渗碳介质中加热和保温,使碳原子渗入表面,增加表层的碳含量并获得一定碳浓度梯度,这种工艺称为渗碳。用 20、20Cr、20CrMnTi 等低碳钢制造的齿轮、活塞销、套筒、轴等零件均要进行渗碳处理。

一、渗碳方法

渗碳有固体渗碳、液体渗碳、气体渗碳三种方法。由于固体渗碳生产效率低、质量不易控制,液体渗碳环境污染大、劳动条件差,因此生产中很少采用。目前使用最广泛的是气体渗碳。

气体渗碳在井式或箱式可控气氛炉中进行。加热温度为 900~950℃,炉内滴入易分解的有机液体(如煤油、甲醇),或直接通入渗碳气体(如煤气、石油液化气等),通过分解反应产生活性碳原子,使钢件渗碳。

气体渗碳生产效率高,劳动条件好,对环境基本上无污染,渗碳过程易于控制,渗碳层的质量和力学性能良好。目前国内开发的连续渗碳淬火炉,将工件的渗碳和其后的淬火结合在一起,自动进行,使生产效率得到进一步提高,已用于汽车、摩托车的曲轴、链条、活塞、销等零件的渗碳淬火处理。

二、渗碳及热处理工艺

由于奥氏体的溶碳能力较大,因此渗碳温度在临界点 A_{c_3} 以上。温度越高,渗碳速度越快,渗层越厚,生产效率也越高,但奥氏体晶粒将越粗大。渗碳温度一般采用 900~950℃。渗碳时间由渗碳层厚度要求决定,每保温 1 小时,厚度约增加 0.2~0.3mm。如 20 钢在 950℃ 进行气体渗碳时,保温 1 小时,渗层厚度为 0.74mm,保温 2 小时,渗层厚度为 1.04mm,保温 3 小时,渗层厚度为 1.30mm。

低碳钢渗碳后缓冷下来的显微组织为:表层珠光体和二次渗碳体,心部珠光体和铁素体,中间为过渡组织。一般规定从表面到过渡层一半处的距离作为渗碳层厚度(图 3-2-1)。

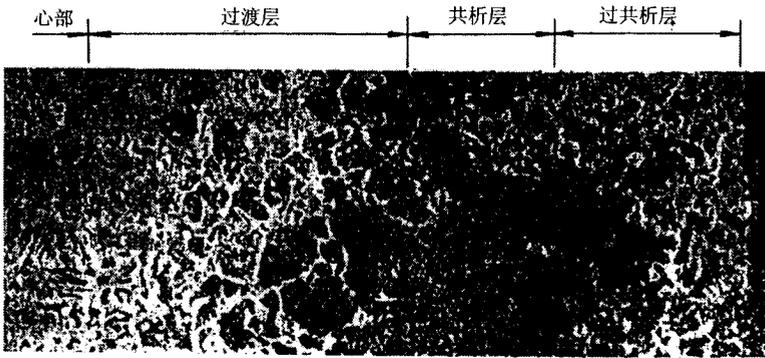


图 3-2-1 20 钢渗碳处理后缓冷下来的显微组织(200×)

渗碳后的热处理为淬火+低温回火。淬火方法有三种(图 3-2-2)。

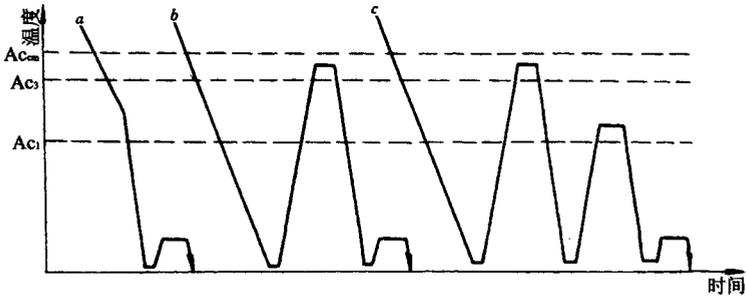


图 3-2-2 渗碳后的热处理工艺曲线示意图

a—直接淬火 b—一次淬火 c—二次淬火

直接淬火 零件经渗碳后预冷到 $830 \sim 850^\circ\text{C}$ 用水或油淬火,这种方法工艺简单,生产效率高。但由于渗碳时奥氏体晶粒长大,淬火后马氏体较粗,残余奥氏体也较多,所以耐磨性较低,变形较大,只用于本质细晶粒钢或耐磨性要求不高、承载较低的零件。

一次淬火 渗碳件空冷后重新加热到 Ac_3 或 Ac_1 以上淬火。对于心部组织要求高的合金渗碳钢零件加热温度应略高于心部材料的 Ac_3 ,使心部得到低碳马氏体组织。对于承载不大但表面性能要求较高的零件,淬火温度应选在 Ac_1 以上 $30 \sim 50^\circ\text{C}$,使表层晶粒细化。而心部组织无大的改善,性能略差一些。

二次淬火 第一次淬火加热温度为 Ac_3 以上,以改善心部组织,同时消除表面网状二次渗碳体。第二次淬火加热温度为 Ac_1 以上 $30 \sim 50^\circ\text{C}$,可细化表层组织,获得细马氏体和均匀分布的粒状二次渗碳体。二次淬火法工艺复杂,零件变形大,只用于要求表面高

耐磨性和心部高韧性的零件。

渗碳零件在淬火后都要进行低温(150~200℃)回火,以消除淬火应力,提高韧性。

三、渗碳零件的组织 and 性能

渗碳零件经淬火、回火后表层组织为高碳回火马氏体+碳化物+残余奥氏体,心部组织一般为低碳回火马氏体,或低碳回火马氏体+屈氏体+铁素体(图3-2-3)。表面硬度为60~65HRC,耐磨性高,疲劳强度大;心部硬度为30~45HRC,抗拉强度 σ_b 为800~1100MPa,强韧性好(图3-2-4)。

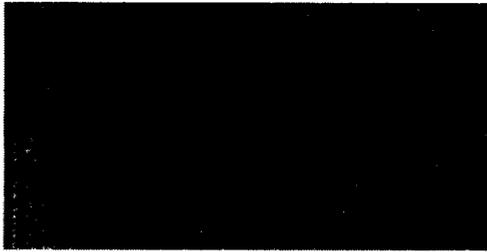


图3-2-3 渗碳件淬火、回火后的显微组织(150×)

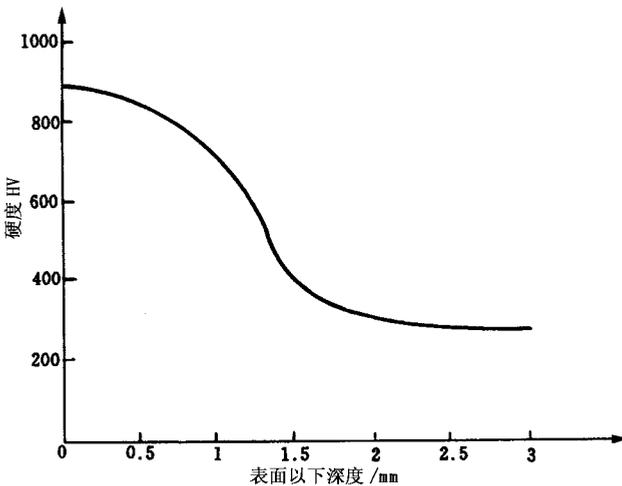


图3-2-4 渗碳件的硬度分布曲线

20CrMnTi 钢,920℃气体渗碳1.5h,预冷820℃油淬,180℃回火。

第三节 渗氮工艺

氮化就是向钢件表面渗入氮的工艺。其特点是：

1. 氮化件表层硬度很高(1000 ~ 1100HV),且在 600 ~ 650℃ 温度时保持不下降,所以具有很高的耐磨性和热硬性,心部具有足够的强韧性。
2. 表层形成压应力,使疲劳强度大大提高。
3. 氮化温度低,零件变形小。
4. 表面形成致密的化学稳定性较高的 ϵ 层,耐蚀性好。

目前广泛应用的是气体氮化法。零件置于相氮化炉中,通入氨气,加热到 500 ~ 600℃,氨发生分解,活性氮原子 [N] 渗入钢的表面并向内扩散,形成一定深度的氮化层。为了缩短时间,可采用二段氮化法(图 3-2-5)。第一阶段使表层获得高的氮含量和硬度,第二阶段是在稍高的温度进行保温,加速氮原子向内部扩散,以得到一定厚度的氮化层。

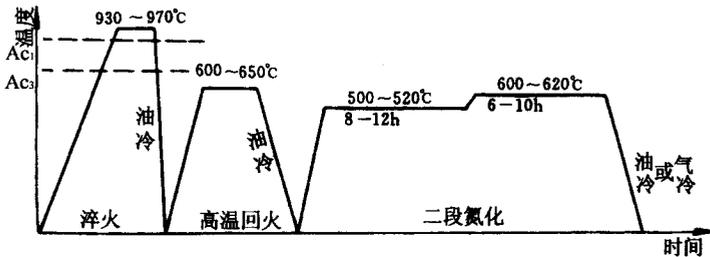


图 3-2-5 38CrM0Al 钢二段氮化法工艺曲线

常用的氮化钢有 35CrAlA、38CrM0Al、38CrWVA1A 等,调质处理后进行精加工,最后进行氮化处理。

根据 Fe-N 相图(图 3-2-6),氮可溶于铁素体和奥氏体中,并与铁形成 γ 相 (Fe_4N) 与 ϵ 相 (Fe_2N) 在钢中,这些相中也溶有碳原子,氮化后,工件的最外层为一白色 ϵ 或 γ 相的氮化层薄层,中间是暗黑色含氮共析体 ($\alpha + \gamma'$) 层,心部为原始回火素氏体组织(图 3-2-7)。

氮化工艺主要用于耐磨性和精度都要求较高的零件,或要求耐热、抗蚀的耐磨件,如发动机气缸、排气阀、精密丝杠、镗床主轴、阀门、阀杆等。

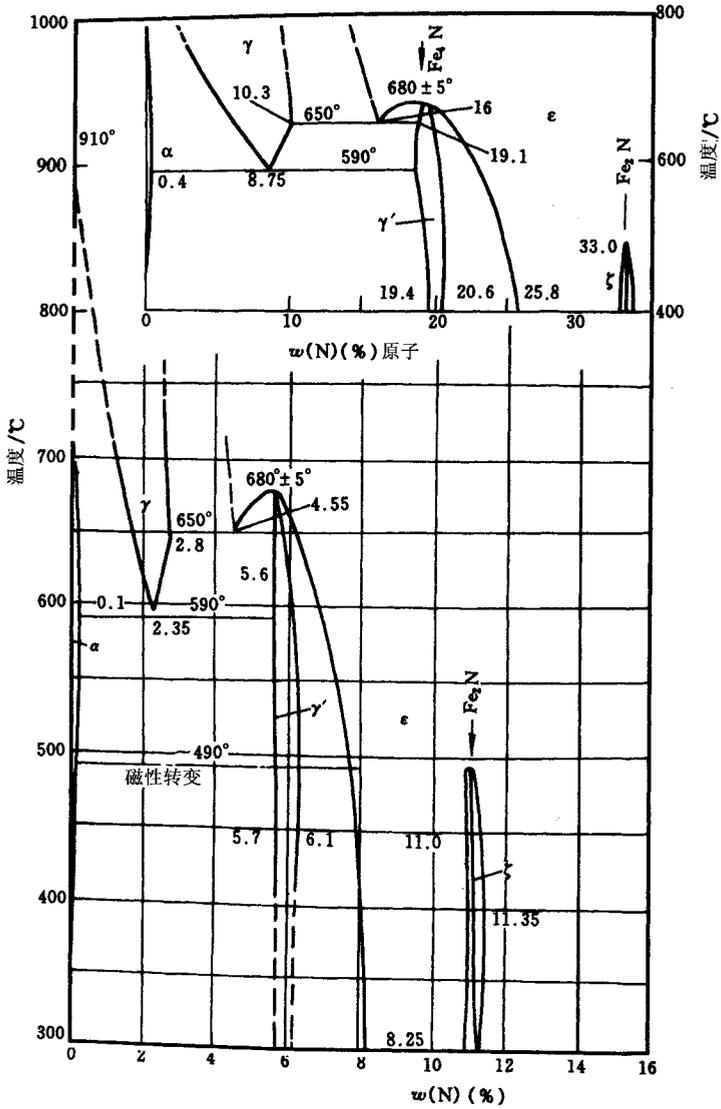


图 3-2-6 Fe-N 相图

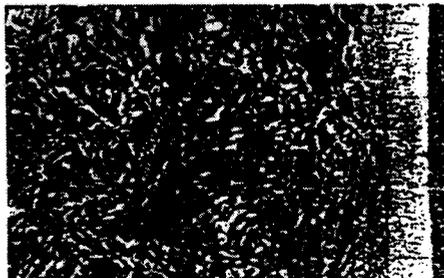


图 3-2-7 38CrM0Al 钢氮化层显微组织(腐蚀剂体积分数 4% 硝酸酒精 400 \times)

第四节 渗硫工艺

为提高工件的耐磨性,除采用表面强化的方法外,还可以从改善润滑条件方面着手,采用化学热处理方法在工件表面形成一层固体润滑层,通过降低摩擦系数来减少磨损,渗硫即是一项很有效的提高工件耐磨性的化学热处理方法。

钢铁材料经表面渗硫后,可显著降低摩擦系数,提高抗擦伤、抗咬合能力,在刀具、模具及齿轮、凸轮等摩擦件上起到了很好的减摩作用。

渗硫可采用低温电解法,通过电解及化学反应在工件表面形成渗硫层,渗硫层主要由灰黑色的 FeS 组成。FeS 与石墨、二硫化钼等固体润滑剂的结构相同,都是六方点阵结构。这种结构容易沿底面产生滑移,具有很低的摩擦系数(一般为 0.1~0.2)和良好的自润滑性能。渗硫层质地疏松,含有微孔,有利于储存润滑介质,提高了润滑效果。硫化物渗层的存在,隔离了摩擦副金属间的直接接触,降低了产生粘着磨损的倾向,故可延长摩擦副稳定磨损阶段,显著提高工件的抗咬合能力。渗硫的优点必须在工件表面已具有较高硬度的条件下才能充分发挥出来,因此渗硫大多在工件整体强化或表面强化后进行。汽车内燃机缸套、凸轮摇臂经电解渗硫后使用寿命提高 1~2 倍。加工不锈钢零件的高速钢刀具经渗硫处理后,加工件数增加到了 3~4 倍。

第五节 渗硼技术

渗硼是将工件置于含硼的介质中,经过加热和保温,使硼原子渗入其表面,形成硼化物的工艺过程。

硼原子半径为 0.082nm,与过渡元素原子半径之比大都大于 0.59,因而,硼与过渡族元素形成的化合物,具有远比正常的间隙相要复杂得多的晶体结构,如 FeB、Fe₂B、TiB₂、ZrB₂ 等,硬度极大,热稳定性好,几乎比相应的碳化物、氮化物的硬度和热稳定性都要高。钢的渗硼层的硬度、耐磨性、耐腐蚀性、耐热性能均比渗碳层和氮化层高。此外,微量的硼还能增加钢的淬透性。

一、渗硼原理

在渗硼过程中,含硼介质发生化学反应,生成流体含硼组元,流体含硼组元通过邻接金属表面的“边界层”进行外扩散,扩散到金属表面并被吸附,然后发生各种界面反应,生成活性硼原子,活性硼原子由金属界面向纵深迁移,从而形成有一定深度的渗硼层。由Fe—B相图可知,在 α 、 γ 相中溶解硼的能力极微,在1149℃时, γ 相中具有最大溶硼量为0.02%,而溶碳量大于2%氮的溶解度更大。随着硼在铁中渗入量的增加,硼与铁依次形成稳定的化合物 Fe_2B 和 FeB ,这些铁的硼化物在高温时也具有较高的稳定性。

硼在 α -Fe中只能以置换固溶体的形式存在,而在 γ -Fe中既可以置换固溶体的形式存在,又可以间隙固溶体的形式存在。因置换固溶体形式的扩散比间隙固溶体形式困难得多,因此,硼在 γ -Fe中扩散速度远大于硼在 α -Fe中的扩散速度,因此,渗硼温度大多选在钢处于奥氏体状态的温度范围内。

二、渗硼工艺方法

渗硼的方法有固体法、液体法和气体法。比较常用的是固体法和液体法,其渗剂组成和工艺参数见表3-2-1。

表3-2-1 渗硼剂成分及工艺规范

方法	渗 硼 剂	工艺规范		渗层 深度/mm	说明
		温度/℃	时间/h		
固体 渗硼	60%~70%无定形硼、硼铁或碳化硼 +30%~40% Al_2O_3 粉+2%~3% NH_4Cl	950~1050	3~5	0.1~0.3	
	79% B_4C +16% $Na_2B_4O_7$ +5% KBF_4 ; 50% B_4C +50%冰晶石+粘合剂(硅酸乙酯)	1000	2~6	0.15~0.25	膏剂渗
气体 渗硼	卤化硼+90%~95% H_2	750~950	3~6	0.02~0.25	—
	三甲基硼 $(CH_3)_3B$ 或三乙基硼	800~850	2~4	0.05~0.20	
盐浴 渗硼	60%硼砂+40%碳化硼或硼铁	950~1000	3~5	0.2~0.4	—
	45% $BaCl_2$ +45% $NaCl$ +10% B_4C 或硼铁	950~1000	1~3	0.06~0.25	

(一) 固体渗硼

固体法渗硼,其渗剂一般由供硼剂、活化剂、填充剂组成。供硼剂提供硼源,它在活化剂的催化作用下提供硼原子,硼铁和碳化硼在目前是使用得较多的供硼剂。活化剂的作用是提高渗剂的活性,理想的活化剂不仅可降低渗剂成本,而且可提高渗速,增加渗层

深度,改善渗层组织性能。填充剂是渗硼介质的分散剂和载体,一般由惰性物质组成。它有三方面的作用:首先是使复合渗剂均匀分布其中,以便工件和渗剂均匀接触,使渗剂保持适当的浓度,保证渗层的均匀性;其次是产生或保持还原气氛,以保持渗硼件表面的活性;再次是防止渗剂的烧结,提高渗剂的松散性。

固体法渗硼又分为粉末渗硼和膏剂渗硼。

1. 粉末渗硼

粉末渗硼是将工件埋入含硼粉末中装箱密封,并在箱式或井式电炉中加热保温。它具有设备简单、清洗容易的优点,适合批量处理。生产上常用的渗硼剂多由硼铁、碳化硼、无水硼砂和适量的氧化铝及卤化物组成。处理温度在 $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$,时间为 $1 \sim 5\text{h}$ 。适当调整渗硼剂的成分可获得耐磨而又不脱落的 FeB 相表面层。该法质量稳定,操作简便,已在生产中应用。

2. 膏剂渗硼

膏剂渗硼渗剂与粉末渗硼渗剂基本相似,只是在粉末渗硼剂的基础上加入一定量的粘结剂,形成膏状渗剂,然后涂在工件表面进行渗硼,膏剂渗硼尤其适合大件局部处理。在膏剂法渗硼剂中,加入粘结剂的作用是使渗剂能涂附于金属表面。常用的粘结剂有甲基纤维素、水解硅酸乙酯、松香酒精、可溶性淀粉、水玻璃加浆糊等。粘结剂的选择对渗硼后渗剂的脱落性有重要影响。该法渗层均匀致密,表面质量好。

(二) 液体渗硼

液体渗硼包括电解盐浴渗硼和非电解盐浴渗硼。

① 电解盐浴渗硼是日本丰田汽车公司和美国通用电器公司以及前苏联的一些工厂在生产上已经采用的方法。电解时浸在熔融硼砂中的工件作阴极,容器或石墨棒为阳极进行电解渗硼。电解渗硼有速度快、渗剂便宜、渗层深、易调节等优点,但也有渗层欠均匀、坩埚寿命较短等缺点。

② 非电解盐浴渗硼是目前国内应用较多的一种方法,该法是在硼砂和硼酸的混合熔盐中加入渗硼剂(如 B_4C)进行渗硼。

三、渗硼层的组织与性能

渗硼后的渗层组织由表向里依次为 FeB 、 Fe_2B 、过渡层、心部组织,即由化合物、过渡层和基体组织三部分组成。

渗硼层具有如下性能:

(一) 高硬度和耐磨性

碳钢渗硼后表面硬度可达 $1400 \sim 2000\text{HV}$,具有极高的耐磨性。试验表明,渗硼试样

的耐磨性能比其他任何处理(如渗碳、碳氮共渗等)的都高。此外,渗硼处理还有比较高的耐腐蚀磨损和泥浆磨损能力。

(二)高的红硬性

钢铁渗硼后形成的铁硼化合物(FeB 、 Fe_2B)是一种十分稳定的金属化合物,它具有良好的红硬性。经渗硼处理的工件一般可在 600°C 下可靠地工作。

(三)良好的耐腐蚀性和抗氧化性

渗硼层对盐酸、硫酸、磷酸及碱具有良好的抗蚀性,在 600°C 下硼化物层抗氧化性良好。例如45#钢渗硼后在盐酸、硫酸水溶液中的耐腐蚀性比渗硼前提高5~14倍。

四、渗硼的应用

近年来,在渗硼领域里,人们在渗硼的基础理论、工艺过程和工业应用等方面进行了大量的研究,取得了重要的进展,该工艺已逐渐成为广泛应用的表面扩散渗入处理工艺。

目前,渗硼主要用于耐磨并且兼有一定的耐蚀性方面,例如钻井用的泥浆泵零件、滚压模具、热锻模具及某些工、夹具等。近年来,渗硼还逐渐扩大到硬质合金、有色金属和难熔金属,例如难熔金属的渗硼已经在宇航设备中获得应用。此外,渗硼还可用于印刷机凸轮、止推板、各种活塞、离合器轴、压铸机料筒与喷嘴、轧钢机导辊、油封滑动轴、块规、闸阀和各种拔丝模等。

第六节 渗金属工艺

渗金属工艺就是采用加热的方法,使一种或多种金属扩散渗入零件表面形成表面合金层的方法。这一表面层被称为渗层或扩散渗层。渗金属的特点是:渗层是靠加热扩散形成的,所渗元素与基体金属常发生反应而形成化合物相,使渗层与基体结合牢固,其结合强度是电镀、化学镀等机械结合所难以达到的。渗层具有不同于基体金属的成分和组织,因而可以使零件表面获得特殊的性能,如抗高温氧化、耐腐蚀、耐磨损等性能。

一、渗铬

渗铬的目的主要有两个:一是为了提高钢和耐热合金的耐蚀性和抗氧化性,提高持久强度和疲劳强度;二是为了用普通钢材代替昂贵的不锈钢、耐热钢和高铬合金钢。

(一) 渗铬的方法

1. 固体粉末渗铬

固体粉末渗铬是目前工业生产中应用较多的方法。该法是将工件埋入渗铬剂中,放在高温的密封容器中保温一定的时间进行渗铬。渗剂一般由金属铬粉(或铬铁粉)、适量的 Al_2O_3 (或 SiO_2) 和卤化铵配成。渗铬的温度一般为 $950 \sim 1100^\circ C$, 时间为 $4 \sim 10h$ 。常用固体粉末渗铬剂及渗铬工艺如表 3-2-2 所示。

表 3-2-2 常用固体粉末渗铬剂及渗铬工艺

序号	渗铬剂成分	渗铬工艺		基体材料
		温度/ $^\circ C$	时间/h	
1	铬粉 40% + 氧化铝 60% + NH_4I 0.4%	1050	12	不锈钢
2	铬粉 75% + 氧化铝 25% + $MgCl_2$ 0.5%	1000 ~ 1100	10	镍基合金
3	铬铁合金 50% + 氧化铝 48% + NH_4Cl 2%	1050 ~ 1100	4 ~ 10	碳钢
4	铬粉 51.5% + 氧化铝 46% + AlF_3 2.5%	950	6	铸铁

固体粉末渗铬工艺虽然简单,但由于其加热温度高,保温时间长,渗层薄,铬耗量大,因此限制了此工艺的推广应用,近年又发展了多种固体粉末渗铬法,如:

(1) 固体粉末通氢渗铬法

氢气促进了化学还原反应的进行,使之产生更多的活性 $[Cr]$,加快了渗速。例如低碳钢在 $1000^\circ C$ 、保温 6h 后,可渗 $55\mu m$ 。

(2) 不含卤化物的渗铬法

主要用于粉末冶金件渗铬,可防止残留卤化物的腐蚀。

(3) 快速渗铬法

利用高频感应加热或直接通电加热,使零件迅速加热到高温,从而能在很短的时间内得到一定厚度的渗铬层。这种方法大大缩短了工艺周期,并保持零件心部性能不变。快速渗铬的方法很多,诸如在活性粉末渗铬剂中的快速渗铬,在真空中的快速渗铬,用铬的电镀层快速渗铬等。

(4) 膏剂渗铬法

将渗铬剂调成糊状涂敷在零件上,通过感应加热使 $[Cr]$ 渗入工件表面。膏剂由渗铬源、熔剂和粘结剂配成。渗铬源是铬粉或铬铁粉,溶剂是冰晶石,粘结剂可用水玻璃、干性油漆、清漆、硅酸盐等。膏剂渗铬可提高渗铬剂的利用率,而且可大幅度加快渗铬速度。

2. 气体渗铬

气体渗铬的反应机理与固体粉末法相似,在密封的电炉中进行。气体渗铬的介质多为铬的氟化物、氯化物。渗铬气氛(卤化铬)可在炉外制取,也可在炉内放置铬或铬铁粉末,通以 Cl_2 和 H_2 制取。卤化铬气体在工件表面通过置换、还原、热分解等反应,产生活性 $[\text{Cr}]$ 原子而渗入工件表面。如在密封的炉子中通入 CrCl_2 、 N_2 (或 $\text{H}_2 + \text{N}_2$)对 42CrMo 进行 $1000^\circ\text{C} \times 4\text{h}$ 气体渗铬,可获得 $40\mu\text{m}$ 的渗层。气体渗铬具有渗速快、劳动强度小、渗层质量高、表面光洁、无粉尘危害等优点,但氢气易爆炸,氯气有毒,要注意防护。

3. 液体渗铬

液体渗铬是在含有活性铬原子的盐浴中进行的,具有设备简单、加热均匀、生产周期短、可直接淬火等特点。液体渗铬主要有硼砂盐浴渗铬和氯化物盐浴渗铬两类。盐浴渗铬(即 TD 法)是先将硼砂熔化(740°C)然后将烘干($120 \sim 150^\circ\text{C}$)的铬粉或碳素铬粉加入硼砂浴中,升温到渗铬温度($850 \sim 1050^\circ\text{C}$)时,再将工件放入渗铬。

(二) 渗铬层的性能及应用

1. 抗氧化性能

渗铬件具有良好的抗高温氧化和抗高温腐蚀性能。工件经渗铬后可在 800°C 以上较长时间使用,在 900°C 仍有一定的抗氧化能力。渗铬钢的抗氧化性能较渗铝钢更优。低碳钢渗铬,在 700°C 时其抗氧化能力可比不渗铬钢高 1000 倍。奥氏体耐热钢、镍基和钴基合金材料渗铬后,抗高温氧化性能可显著提高。

2. 耐腐蚀性能

工件经渗铬处理后具有良好的耐蚀性,在潮湿空气、水、强碱液、过热蒸汽和其他许多介质中都有良好的耐蚀性,能耐硫酸和硝酸的浸蚀,但耐盐酸腐蚀性差。

3. 耐磨性能

含 $0.25\% \text{C}$ 的碳钢渗铬后表面硬度为 $1300 \sim 1600\text{HV}$;而 $1.0\% \sim 1.2\% \text{C}$ 的碳钢渗铬后表面硬度达 $1750 \sim 1800\text{HV}$ 。碳化铬层具有高硬度、低摩擦系数(与金属对磨),因此耐磨性很高。例如,渗铬高碳钢的耐磨性比 GCr15 钢还高几倍,与渗硼层耐磨性相近。

4. 力学性能

渗铬后普通碳钢晶粒粗大,静拉伸强度和韧性下降,为此需进行热处理。渗铬可显著提高钢在高温下的持久强度。

渗铬可以代替不锈钢和耐热钢用于制造机械和工具。如:仪表中的叶轮、浮子、弹簧管等零件,还可用于飞机、船舶、电站的燃气轮机叶片等高温部件。

二、渗铝

(一) 渗铝的方法

1. 固体粉末渗铝

固体粉末渗铝是将渗铝工件埋在粉末状的渗铝剂中,然后加热到 900 ~ 1050℃ 进行保温。优点是设备简单,操作方便,特别适合于机械的零部件,缺点是工件尺寸受到限制,效率不高。常用的渗铝剂及渗铝工艺如表 3-2-3 所示。

表 3-2-3 常用的渗铝剂及渗铝工艺

序号	渗剂成分	工艺参数		渗层深度 /μm
		温度/℃	时间/h	
1	铝铁合金粉 99% + NH ₄ Cl 1%	950 ~ 1050	5 ~ 8	600 ~ 700
2	铝铁合金粉 40% ~ 80% ,NH ₄ Cl - 0.5% ~ 2% ,余为 Al ₂ O ₃	850 ~ 1050	6 ~ 12	250 ~ 600
3	铝铁合金粉 35% ,Al ₂ O ₃ 65% ,氟化氢钾 0.5%	960 ~ 980	6	400
4	铝粉 15% ,Al ₂ O ₃ 85% ,NH ₄ Cl 0.5% ,氟化氢钾 0.5%	950	6	400

渗铝剂一般由三部分组成:铝粉或铝铁合金粉,氧化铝粉起稀释填充和防止金属粉末粘结的作用,氯化铵作活化剂。

固体粉末渗铝的工件可以是钢铁件,也可以是镍基和钴基高温合金,还可用于钛合金、铜合金及钨、钼等难熔金属。

2. 喷镀渗铝法

把热喷涂铝后的工件在 800 ~ 1000℃ 环境下保温 5h,让铝进行扩散,称为喷镀渗铝。该处理不仅改善了喷铝层与基体表面的结合强度,还提高了喷铝层的密度。

3. 料浆渗铝法

料浆渗铝是由固体粉末渗铝法发展而来的一种工艺方法。将渗铝剂调成糊状,然后涂刷在工件表面上,在 120℃ 时烘干,再加热到 1000℃ 左右进行扩散渗铝。

4. 气体渗铝法

气体渗铝是在密封的贯通式炉或井式炉中进行的。渗铝气氛为铝的卤化物,反应机理基本同固体粉末法,气氛可以从炉外通入,也可以在炉内制取。该法质量稳定,效率较高。

5. 其他渗铝方法

电泳渗铝法是先用电泳法将铝粉均匀地沉积在工件表面上,再加热扩散制成镀层。电泳沉积铝的溶液是由铝粉(10μm)、无水乙醇和三氯化铝组成的,配比时按每升乙醇含

铝粉 50g、三氯化铝 5 ~ 8g 配制。工件为阴极,铝板为阳极。

快速电加热渗铝法将电流直接通过零件和渗铝剂或用高频感应将零件加热,使表面形成渗铝层。国外有三种快速渗铝工艺:

- (1) 高频加热热喷涂铝之后的工件。
- (2) 在渗铝气氛中用高频电流加热工件。
- (3) 在活性膏剂中用高频感应加热工件。

该渗铝法可使渗铝周期从几十小时缩短为几分钟甚至几十秒钟,且可改善渗铝层质量,实现自动化生产,是近十几年出现的一种渗铝新工艺。

(二) 渗铝层的性能

渗铝层具有特殊的抗氧化性和耐腐蚀性。

1. 抗氧化性能

一般来说,渗铝后的钢与原来未渗铝的钢相比,使用温度可提高 200℃。Q₂₃₅ 钢渗铝后抗高温氧化性能优于 0Cr17Mn13Mo2N 不锈钢,与未渗铝的 Q₂₃₅ 钢相比,抗高温氧化能力提高 100 倍以上。试验证明,渗铝层要具有高的抗氧化能力,其含铝量必须高于 12%,最好是 32% ~ 33%。

2. 耐腐蚀性

渗铝是目前提高钢材耐硫化物腐蚀最有效的手段之一。在大气条件下,渗铝钢比热镀锌钢具有更好的耐蚀性。渗铝钢的腐蚀量仅是热镀锌钢的 1/10 ~ 1/5。

把渗铝钢和热镀锌钢在不同的 pH 值溶液下的耐腐蚀性进行比较后知,在 pH 值为 2 ~ 9 的范围内,前者的耐蚀性要好得多。

(三) 渗铝的应用

渗铝主要用于提高机件的耐热耐腐蚀寿命,可用于炉内构件、烟道、汽车消音器、汽车进排气零部件、高温石油化工用换热器、加热管、热风管、加热炉排风扇、空气预热器和热处理用设备,以及一切与 H₂S、SO₂、CO₂、H₂CO₃、HNO₃、液氮、水煤气接触的设备。

第七节 共渗工艺

共渗是指将工件置于含有至少两种欲渗元素的渗剂中,经过一次加热扩散过程,使多种元素同时渗入工件表层的扩散渗入工艺。

一、硫氮共渗

硫氮共渗的目的是为了兼顾渗硫、渗氮二者的优点,其共渗层的组织、性能与渗氮后渗硫基本相同,但工艺简单。渗层最外层的微孔组织可储存润滑油、降低摩擦系数,次层硬度较高,因而耐磨性尤其抗粘着、咬合性能显著提高。

硫氮共渗的工艺方法有盐浴法、气体法、离子法等。

经气体硫氮共渗后的金相组织分为三层。最外层是 FeS,第二层是以 $Fe_{2-3}N$ 为主的氮化物白亮层,第三层是氮的扩散层。硬度峰值可达 1000HV,由表及里的硬度变化较平缓。

用高速钢刀具进行了硫氮共渗处理与不处理的对比试验发现,在不润滑条件下前者使用寿命较后者提高 2 倍以上;在润滑条件下,加工低硬度零件时可提高 0.5 ~ 2 倍,加工中硬度零件(310 ~ 400HB)时可提高 1.5 ~ 6 倍。

二、硫氮碳共渗

硫氮碳共渗实质是渗硫与氮碳共渗的结合。与硫氮共渗相比,其优点在于能使低碳钢零件也得到较好的强化效果。

(一)硫氮碳共渗方法

硫氮碳共渗有粉末法、膏剂法、气体法、液体法和离子法。

1. 粉末法

粉末渗剂:由 FeS、 $K_4Fe(CN)_6$ 及石墨、木炭等组成。

工艺: $500 \sim 650^\circ C \times 4 \sim 10h$ 。

优点:简单易行,成本低。

缺点:质量不易控制,生产率低,劳动条件差,目前已应用不多。

2. 膏剂法

膏剂配方: $37\% ZnSO_4 + 18.5\% K_2SO_4 + 18.5\% Na_2SO_4 + 2.25\% KSCN + 3.75\% Na_2SO_3 + 20\%$ 的高岭土和水。

工艺:分两次涂敷 $0.5 \sim 2mm$, $500 \sim 600^\circ C \times (3 \sim 4)h$ 共渗。

特点:简单易行,成本低,但质量不易控制,目前仅用于特大零件或单件生产等特殊情况。

3. 盐浴法

盐浴硫氮碳共渗是在盐浴氮碳共渗的基础上发展起来的,渗剂以盐浴氮碳共渗剂为基础,加入适量渗硫剂。

盐浴硫氮碳共渗的温度一般是 $540 \sim 650^{\circ}\text{C}$, 时间 $1 \sim 3\text{h}$ 。

盐浴法的优点是 操作简便 , 渗速快 , 质量稳定可靠 , 生产效率高 , 用于提高刀具、模具等零件的耐磨性、抗咬合及抗疲劳性。

4. 气体法

气体法硫氮碳共渗有两种 : 一种是滴入渗剂的同时通入氨气 , 如 : 三乙醇胺 1kg , 乙醇 1kg , 再溶入 20g 硫脲 , 另外再通入适量的氨气。工艺一般是 $540 \sim 560^{\circ}\text{C} \times (1 \sim 3)\text{h}$ 。另一种是以丙烷和空气为载气 , 通入 $5\% \text{NH}_3$ 和 $0.02\% \sim 2\% \text{H}_2\text{S}$ 。工艺一般是 $500 \sim 650^{\circ}\text{C} \times (1 \sim 4)\text{h}$ 。必要时滴入碳当量小的煤油或苯 , 以提高碳势。

气体法的优点是 : 在质量稳定性、技术经济指标优良的前提下 , 基本无公害。

5. 离子法

往真空室中通入 NH_3 , 并将 CS_2 溶于酒精中再汽化后通入 , 便可进行离子硫氮碳共渗。工艺一般取 $500 \sim 650^{\circ}\text{C} \times (1 \sim 4)\text{h}$ 。离子法的特点是经济无公害。

(二) 硫氮碳共渗层的组织与性能

硫氮碳共渗层中 , 最外层是 $5 \sim 20\mu\text{m}$ 的 FeS 、 FeS_2 层 ; 次层为白亮层 , 由 $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$ 、 $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ 等组成 ; 白亮层下面是过渡层 , 其中有少量 $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ 。

由于硫氮碳共渗后表面覆盖一层韧而硬度较低的硫化物层 , 使摩擦接触表面具有良好的磨合性 , 同时该层的微孔中可储存润滑油 , 加之硫化物本身干摩擦系数较低 , 所以其减磨性、抗胶合性、接触疲劳强度均优于一般的气体氮碳共渗。此外 , 由于硫的渗入 , 改变了 $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$ 及 $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ 的分布状态 , 减小了渗层的脆性和剥落倾向 , 但硫氮碳共渗层的抗磨料磨损能力比气体氮碳共渗要差一些。

三、含硼共渗

渗硼层硬度高 , 耐磨性好 , 而且具有一定的耐热性和对某些介质的抗蚀能力 , 但亦存在脆性高等缺点 , 为了降低渗硼层的脆性 , 为进一步提高渗硼层的耐磨性、耐热性和耐蚀性 , 改善其脆性 , 产生了硼和其他元素共渗的各种工艺。

(一) 硼铝共渗

粉末法硼铝共渗在铝铁合金 ($50\% \text{Al}$)、硼砂和氯化铵等混合物中进行。如 $21\% \text{B}_4\text{C} + 4\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 3\% \text{NH}_4\text{Cl} + 72\% \text{铝铁合金}$; $49\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 29.4\% \text{B}_2\text{O}_3 + 19.6\% \text{Al} + 2\% \text{NaF}$, 将渗剂和工件同时装入容器 , 用水玻璃调耐火泥密封 , 干燥后装入炉内。共渗温度为 800°C 以上 , 1050°C 以下 , 时间为 $4 \sim 6\text{h}$ 。

膏剂法硼铝共渗剂由硼的化合物、铝的化合物和粘结剂组成 , 如 $50\% \text{B}_4\text{C} + 50\%$

Na_3AlF_6 + 粘结剂。

硼铝共渗能明显地提高疲劳强度,特别是腐蚀疲劳强度,同时明显降低钢在空气介质和腐蚀介质中循环卸载的应力敏感性。

(二) 硼氮共渗

硼原子半径为 0.082nm,氮原子半径为 0.075nm。对硼而言,氮在钢中的溶解量大得多,由于氮原子渗入能力强,所形成的渗层和过渡层深,因此,硼氮共渗能降低硬度梯度,减小渗硼层的脆性。

膏剂法硼氮共渗由供硼剂、供氮剂、催渗剂、填充剂组成。将原料用粘结剂调成糊状涂在洁净的工件表面,涂层厚 3 ~ 4mm,共渗温度 890℃。氮的渗入减少了渗层的脆性,提高了韧性。5CrMnMo 钢柴油机连杆模具共渗处理后,寿命提高 2 ~ 3 倍。

(三) 硼钒共渗

粉末硼钒共渗渗剂的典型成分有:5% B_4C + (5% ~ 8%) V_2O_5 + (2% ~ 3%) KBF_4 + (0.5% ~ 1%) NH_4Cl , SiC 为余量,在 920 ~ 960℃ 保温 3 ~ 4h。硼钒共渗层组织致密,由 Fe_2B 和 VC 组成,高硬度的 VC 呈弥散状态分布在表层,共渗层具有较高的韧性和很高的耐磨性、抗咬合性、抗氧化性和耐蚀性。

四、铬铝共渗

铬铝共渗或铝铬共渗的目的在于提高钢、镍铬合金、铜合金及钛合金的热强性。

常用的铬铝共渗剂由铬铁粉(或铬粉)、铝铁粉(或铝粉)及活化剂组成。共渗温度为 900 ~ 1050℃,保温时间 5 ~ 15h。

45 钢铬铝共渗后,其塑性及冲击韧性降低,疲劳强度也有所降低,但在 3% NaCl 水溶液中的腐蚀疲劳强度则明显提高。

用铬铝共渗在铁丝上获得铬铝覆层制成的电热丝在 850 ~ 950℃ 下工作,寿命达 400 ~ 500h,而渗铝的铁丝在 800 ~ 850℃ 下工作,寿命仅为 120 ~ 150h。

此外,法国还有预先制备 Cr—Al 复合渗剂粉末的方法。在对镍基合金汽轮机叶片进行铬铝共渗后,渗层具有很高的抗硫燃气腐蚀和抗高温氧化性能。例如经共渗处理的镍基合金 Nimonic75 在 1025℃ ~ 1090℃ 保温 100h 后的氧化增重仅为未处理时的 1/8 ~ 1/24。

五、铝硅共渗

铝硅共渗的目的主要是提高钢、镍基热强合金、难熔金属及其合金以及铜等的耐热性能和在硫气氛中的抗高温氧化能力。

目前,在工业上使用较多的是料浆法铝硅共渗,渗剂由铝粉 90% + 硅粉 10% 组成。将渗剂和粘结剂按一定配比调制成料浆,经喷射到工件后在氮气保护下加热。与固体粉末法相比,由于薄层料浆导热系数较大,采用高温(1000 ~ 1080℃)扩散时,可在较短时间(4 ~ 6h)内获得厚 0.025 ~ 0.68mm 的共渗层。由于随保温时间的增加,料浆层中铝、硅活性原子通常降低,所以料浆法所获渗层脆性较低。国内曾用此法为飞机的某些耐热部件渗铝硅,使用寿命明显提高。

第八节 TD 法扩散渗入处理工艺

TD(Toyota Diffusion)法即热反应沉积和扩散表面覆层法,是用熔盐浸镀法、电解法及粉末法进行扩散表面硬化处理的总称。实际应用最为广泛的是用熔盐浸镀法。该工艺自 1969 年由日本丰田研究与发展中心实验室首创以来,不仅在日本得到了广泛的应用,而且迅速地扩展到澳大利亚、法国、意大利、英国、美国等国家。近年来,这项技术在国内也得到了一定的应用。

一、TD 处理工艺

TD 处理所用设备与普通外热式盐浴炉的结构基本相同,有直接加热和间接加热两种形式。将 70% ~ 90% 的硼砂放入耐热钢坩锅中熔融后,向坩锅中加入可形成欲镀覆的碳化物的物质。例如欲涂 NbC 时,加入 Fe—Nb 的合金粉末或 Nb₂O₅ 粉末,将含碳较高的钢件浸入此盐浴中,在 800 ~ 1200℃ 保温 1 ~ 10h,便得到了碳化物镀覆表面覆层。如需镀覆 VC、Cr—C,则在盐浴中加入 Fe—V, V₂O₅, Fe—Cr, Cr₂O₃ 合金粉末或金属氧化物粉末。若采用金属氧化物,还需在盐浴中添加 Al, Ca, Ti, Fe—Ti, Fe—Al 等物质,以保持盐浴的活性,使金属原子得以在盐浴中被还原出来。碳的来源完全依靠钢中自身的碳向外扩散。TD 法渗钒、渗钒、渗铬的渗剂成分及工艺如表 3-2-4 所示。

表 3-2-4 渗钒、渗钒、渗铬的渗剂成分及工艺

渗剂配方	处理工艺		渗层厚度/ μm
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h	
无水硼砂 90% + 钒 10% 或铁钒合金 10%(含钒 67%)	900 ~ 1050	6	22 ~ 25

渗剂配方	处理工艺		渗层厚度/ μm
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h	
无水硼砂 80% + V_2O_5 10% + Al10%	950	—	—
KCl 22.2% + NaCl 22.2% + V - Fe 粉 44.4% + Al_2O_3 11.2%	1000	5	
无水硼砂 90% ~ 93% + 7% ~ 10% Nb 粉	1000	5.5	17 ~ 20
无水硼砂 81% + Nb_2O_5 10% + Al 粉 9%	1000	4	12
铬粉 5% ~ 10% + 无水硼砂 95% ~ 95%	1000	6	15 ~ 18
Cr_2O_3 粉 10% + Al 粉 5% + 无水硼砂 85%	950 ~ 1050	4 ~ 6	15 ~ 20

二、碳化物层的组织结构

金相观察和 X 射线衍射分析结果表明, 涂层几乎全由纯碳化物组成, 无过渡区出现, 碳化物层的成分不受基体金属的影响, 不存在铁、氧、磷、硫等成分。

典型的 NbC 涂层组织细小、致密, 无疏松、夹杂等缺陷, 在显微镜下呈白色, 基体金属与碳化物层之间有清晰的界面。对 NbC 层内及层下进行的能谱分析结果表明, NbC 层内不含碳以外的基体元素, 而 NbC 层下没有发生 Nb 原子向基体的扩散。

三、涂层的性能

(一) 硬度

TD 处理获得碳化物层的硬度明显高于淬火硬度、镀铬或氮化层的硬度, NbC 的硬度约为 2500HV, VC 和 TiC 的硬度为 2980 ~ 3800HV。VC、NbC 即使在 800 $^{\circ}\text{C}$ 其硬度也高于 800HV, 经高温加热再到室温, 其室温硬度也不降低。

(二) 耐磨性

以 20CrMnTi 钢 (固体渗硼后直接淬火) 为配对材料, 在加磨料及不加磨料两种情况下, 用 MM-200 磨损试验机研究了 Cr12 钢淬火 + 低温回火及 TD 处理的磨损量。结果表明, 用 TD 处理涂覆 NbC 后, 耐磨性提高 3 倍以上。

(三) 抗氧化性及耐蚀性

抗氧化性的好坏因所涂覆的碳化物种类而不同。一方面, VC、NbC 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 的大气中几乎不氧化, 但若在 600 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1h, 则有数微米厚的碳化物完全被氧化。另一方面, 以 Cr 为主体的碳化物 (Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6) 涂层即使加热到 900 $^{\circ}\text{C}$ 也只稍许氧化, 显示出优越的抗氧化性。

涂覆 VC、NbC、Cr—C 的钢对于盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、苛性钠有良好的耐蚀性。在有高耐蚀性的要求时,涂层中应绝对避免产生微孔、微裂纹或混入微小异物。

四、TD 法的特点及应用

用 CVD、PVD、TD 法都能得到同样硬的碳化物薄层,但是,PVD 需要真空室、等离子系统以及蒸发源。CVD 需要气密减压的反应容器,其排出物污染环境,有害健康,大多数经 CVD 处理的工件必须做重新加热淬火,而且 PVD 和 CVD 的设备价格高。

TD 法与其他碳化物被覆法比较,除具有设备简单、操作方便、生产能力高、成本低等优点之外,还有以下优点:

①不论工件形状如何,都能形成均匀的被覆层,在小孔深处也可以形成被覆层,也可以在工件局部被覆碳化物层,还可以形成其复合碳化物。

②被覆后的表面粗糙度与处理前大致相同,如若母材表面加工光滑,处理后可以直接使用。

③工件因长期工作而使碳化物层磨完时可以多次重新处理。重新处理时不必像其他方法那样清除整个表面的碳化层。重新处理而生成的新碳化物层与旧碳化物层能成为一体,新旧碳化物层之间不会发生剥离。

④盐浴的主要成分是在高温下性能稳定的硼砂,故几乎不产生一般热处理盐浴出现的气体,而且盐浴使用寿命长。

⑤所形成碳化物层的组成、性能几乎不因基体钢种、处理条件而发生变化,故其使用性能稳定,基体材料选择的范围广泛。

目前,TD 处理主要应用于模具工业之中。在板材冲压、管、线材加工、冷、热锻造、橡胶、塑料、玻璃、粉末成型等加工方法中使用的各种模具都已广泛应用了 TD 处理法。日本的热锻模还以氯化物和镀铬为主,少部分采用 TD 法处理。其处理后所具有的性能超过了以往所用的表面处理方法。用 TD 法可使冷作模具寿命提高数倍到数十倍,一般来说,这样大幅度地提高模具寿命是令人难以想像的。

此外,TD 处理法也在切割、切削加工工具以及机械零件上得到了应用。比如切割刀头、钻头、丝锥、切边刀、柱塞、喷嘴、阀座、叶片,以及各种机械中的凸轮、轴承、芯棒、导轨等。

第九节 等离子体扩散渗入工艺

等离子体扩散渗入是利用低真空中气体辉光放电产生的离子轰击工件表面,使表面成分、组织结构及性能发生改变的处理方法。它与传统的固、液、气态中的渗镀原理不同,是近几年物质的第四态—等离子体在热渗镀领域的应用。

通过辉光放电获得的等离子体实际上是正离子、负离子、分子、中性原子、电子、光子等各种粒子的复合体。其中的带电粒子在电场的作用下作定向运动,具有足够能量的粒子与中性的气体原子或分子相撞,会使其处于激发态,成为活性原子或离子。这些活性原子或离子,比较容易被金属表面吸收,进入金属内部。

等离子体渗镀的历史可追溯到1920年。德国的 Franz Skaupy 开始利用惰性气体中的辉光放电加热金属工件。1930年德国的 Bernhard Breghaus 和美国的 John J. Egan 同时取得了气体放电离子渗氮法的专利。但是由于当时的电子技术落后,只能在小电流下试用。直到第二次世界大战后的五六十年代,才使离子轰击渗镀技术逐步在工业上获得应用。我国自20世纪70年代以后才大力开展这项技术的研究应用。到1986年,全国已有约1000台离子轰击炉,数量上已居世界首位。

一、等离子扩散渗入工艺的优点

用等离子体方法进行渗镀有以下优点:

1. 由于离子对表面的轰击可使表面高度活化,加之离子和随离子一起冲击表面的活性原子都易被表面吸收,因而渗镀速度快。例如,在指定的温度和氮化层深度时,离子渗氮比气体渗氮的时间缩短1倍。
2. 可方便地通过调整渗剂气成分、有关电参数和气体参数控制渗层组织。
3. 由于离子的轰击作用,可以去除氧化膜和钝化膜,对于那些易氧化或钝化的金属,如不锈钢等特别适合。
4. 辉光放电可均匀地覆盖于工件表面,因此比较适合形状复杂及多沟槽和孔隙工件的处理。
5. 易实现工艺过程的计算机控制。

二、离子轰击氮化

离子轰击氮化技术是在低真空条件下施加高压电场,使含氮气体解离产生辉光放电而形成低温等离子体,解离的正离子在电场作用下轰击阴极工件,促进阴极金属表面对活性氮原子的吸附和向表面内部的扩散,最终在金属表面形成氮的化合物层和氮的扩散层的处理方法。

(一)离子轰击氮化机理

离子轰击氮化的主要特征在于渗氮时的工件温度是依靠放电气体中的正离子和中性粒子高速轰击阴极工件来获得的。当一个在阴极位降区的中性气体粒子受到碰撞解离时,形成的正离子在阴极位降的作用下,向阴极工件表面运动并强烈加速。加速的正离子将获得几个至几百个电子伏特的动能,这在数值上相当于几万至几十万度的等离子体温度。该动能的粒子轰击阴极表面,将动能转化成热能,使阴极工件(或试样)升温到要求的扩散进行的温度。由于这样的工艺技术特征,使得离子轰击氮化具有渗速快、渗层均匀、氮的化合物层组织可控等特点。然而,对于离子轰击氮化过程中的界面过程如何变化和进行,虽已发展了许多理论,但到目前为止还没有形成一个统一的普遍可接受的模型来解释氮渗入所涉及的界面过程。这里仅介绍几个典型的理论。

1. 背溅射理论(back-sputtering)

该理论的核心是工件表面铁原子的溅射与吸附决定着氮化过程,即入射氮离子从工件表面溅射出铁原子,在阴极位降区与活性的氮原子发生反应并吸附到阴极工件表面形成氮化物。

当离子轰击工件表面时,金属原子(包括Fe原子和合金元素原子)从工件表面溅射出来。这种溅射可看作蒸发过程。当高能离子碰撞阴极试样表面时,试样上微小区域的原子经弹性碰撞和非弹性碰撞的级联过程,获得能量,使局部温度升高,并产生溅射离子。由于每个轰击离子的碰撞区域很小,既不损伤试样金属表面,也可使试样平均温度保持在渗氮温度。也就是轰击离子的一部分能量转变为使阴极金属原子逸出表面所需的逸出功和粒子的动能,另一部分用于加热阴极。与金属原子相同,碳、氮、氧等非金属元素也可以从阴极金属表面被溅射出来,如图3-2-8所示。利用这种方法可以把碳化物、氧化物等化合物从工件表面分离,起到对阴极金属表面的清洗活化作用。离子轰击氮化可以直接应用于表面具有氧化钝化膜的不锈钢,其原因就是利用这一原理将其表面铬的氧化物溅射清除掉。离子轰击氮化后试样表面粗糙度略有增加,也表明溅射作用的存在。

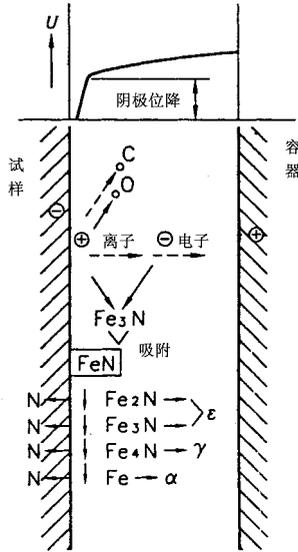


图 3-2-8 离子轰击阴极表面反应

从阴极表面溅射出来的铁原子与靠近工件表面的等离子体中的活性很强的氮原子相结合,生成氮化铁 FeN ,而被吸附到试样表面上,所以说吸附过程是由溅射过程产生且并存的过程。在等离子体中形成的 FeN ,理论上含氮量为 20.05%,它吸附在试样表面被连续冷却而大部分保留在原来的位置上。吸附的 FeN 在渗氮温度 $400^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ 范围内不稳定,将发生如下的一系列分解过程,即 $FeN \rightarrow Fe_2N \rightarrow Fe_3N \rightarrow Fe_4N$,形成低浓度氮化物。每次分解释放出一个活性的氮原子,释放出的氮原子一部分进入工件表面向内部扩散,另一部分返回到等离子体中,如图 3-2-8 所示。上述过程在很大程度上取决于工作气体的种类,也可以改变气体压力、电参数来影响上述过程。一般来说,当降低气压时,粒子密度下降,碰撞几率减少,平均自由程增大,已经溅射出的原子飞离试样较远,逆向扩散或吸附可能性减少,渗氮的浓度和渗层深度均降低。气压过分升高,效果亦同样。

2. 氮氢分子离子化理论

该理论认为离子轰击氮化时的主要控制因素不是溅射,而是由气氛中氮氢分子的离子化所控制。表 3-2-5 是含有不同气体条件下阴极离子流成分。对于 N_2 和 Ar_2 的气体混合物,离子流中 N^+ 、 N_2^+ 和 Ar_2^+ 是主要离子。 Ar_2 的溅射系数比 N_2 和 H_2 都要大些。在这样的条件下铁的溅射应强,铁的氮化物也容易形成。但在 N_2-Ar_2 混合气体中渗氮效果很不显著,仅有微弱的氮化效果。当加热少量的 H_2 时, N^+ 和 Ar^+ 的浓度很快下降, H^+ 和 NHn^+ 成为主要离子。在这样的条件下,阴极溅射系数相应减小。由于 N 浓

度的降低,铁的氮化物也应减少,但是加 H_2 后渗氮效果却提高。当以 H_2 代 Ar_2 , N^+ 浓度进一步下降到 0.1% 以下, NHn^+ 仍在 10% 以上时,渗氮层却进一步提高。这种结果认为当氮氢分子离子化后,分解的离子可能与阴极的电子重新结合,从而改变阴极成分,达到渗氮效果。虽然氮离子也可以渗氮,但渗氮层硬度不高,渗层也浅(表 3-2-6)。许多研究者都报道了类似的试验结果:在气体混合物中如果不引入大量的 H_2 ,就很难获得良好的表面氮化层深度和效果。

表 3-2-5 阴极离子流(%)分布随气体成分的变化

离子种类	数量(%)	P_{N_2} (Pa)	160	160	160
		P_{Ar} (Pa)	0	533.3	640
		P_{H_2} (Pa)	640	106.7	0
N^+			86.60	78.60	0
N^+			0.05	1.80	48.6
NH^+			0.16	4.30	0
NH_2^+			1.62	3.40	0
NH_3^+			6.80	7.00	0
NH_4^+			2.80	2.90	0
NH_5^+			0.50	0.10	0
N_2^+			0.02	0.10	18.3
$N_2H_2^+$			1.04	0.64	0
Ar^+			0	1.20	32.7
N_3^+			0	0.01	0.2
$N^+ + N_2^+ + N_3^+$			0.07	1.91	67.1
$NH^+ + NH_2^+ + NH_3^+ + NH_4^+ + NH_5^+ + N_2H_2^+$			12.92	18.34	0

表 3-2-6 不同气氛条件下的渗氮效果

参数	P_{N_2} (Pa)	160	160	160
		P_{Ar_2} (Pa)	0	533.30
	P_{H_2} (Pa)	640	106.70	0
$N_1^+ + N_2^+ + N_3^+$ (%)		0.07	1.91	67.10
高出心部的硬度值(HRC)		13	9	4
渗氮层深度(mm)		0.36	0.28	0.10
$\sum_{j=1}^5 NH_j^+ + N_2H_2^+$		12.92	18.34	0
化合物层(白亮层)厚度(μm)		2	16	4

3. 中性氮原子理论

1974年 Gary. G. Tibbetts 为了区分离子和中性粒子对氮化过程的影响,在 N_2-H_2 混合气体对纯铁和 1020 钢进行渗氮。在离试样 1.5mm 处加一网状栅极,试样与栅极间有 200V 反偏压。放电主要在阳极和栅极间进行。网状栅极的作用是将冲向试样的正离子过滤掉,只让那些不带正电荷的中性粒子通过栅极到达试样。试验结果表明,在有栅极和无栅极(无栅极时阳极和试样间电压为 300V,有栅极时阳极与栅极间电压亦为 300V)时,渗氮的效果相同。因此,Tibbetts 指出,对渗氮起作用的实质上是中性氮原子,而 NH_3^+ 分子离子对氮化的作用是次要的。徐冰重等人亦用试验证实离子轰击氮化的温度维持主要靠中性粒子的轰击来提供。

以上的几种理论均是在一定的试验基础上得出的结论。但这几种理论的结论则是互不相容的。分析其原因可能是各自均根据自己的特定试验条件下获得的结果,提出相应的理论,造成各理论的局限性。离子轰击氮化不同于气体的氮化,其氮由气态转化为向金属表面内部扩散的等离子体——金属表面的界面过程比较复杂,不是由单一的机制所决定。在离子轰击作用下,从不同的角度都观察到了以下几种现象:表面的原子溅射效应,氮氢分子离子效应,中性氮原子作用及氮离子的注入作用。究竟哪一作用是主要的,不能一概而论,可以是单一机制,也可以是几种机制的混合。各机制的主次关系主要由离子轰击渗氮处理的工艺条件所决定,如辉光放电的气体种类、成分、压力、电压及试样材料等。徐冰重等人试验发现,当氮化在 900V ~ 960V 的辉光放电电压下进行,采用纯 N_2 气体与采用 $N_2 + H_2$ 的混合气体获得的渗氮层效果一样。当氮化处理在 400V ~ 450V 的辉光放电电压下进行, $N_2 + H_2$ 混合气体的氮化层深度和硬度与 900V 高压处理的结果相近(但渗层略浅),而纯 N_2 气体则没有明显的渗氮。以上的现象在对 2Cr13 不锈钢进行离子轰击氮化处理时更加明显,因而可以说离子轰击渗扩的机制是视条件而定的。

离子轰击氮化的理论虽然有多种,但在氨气氛或 $N_2 + H_2$ 混合气体中渗氮处理的实际效果与气体渗氮相比,离子轰击氮化可以大大缩短渗氮时间,加速渗氮过程,特别是浅层氮化更为突出。例如氮化层深度在 0.3mm ~ 0.5mm 时,离子轰击渗氮的时间仅为普通气体渗氮的 1/3 ~ 1/5。离子轰击渗氮加快渗氮速度归结为以下原因:

①离子轰击阴极工件金属时, N^+ 在阴极位降区被加速,使之具有很高的能量,在 400V ~ 800V 的电压范围内,离子的平均动能约在 30eV ~ 55eV 之间。这种高能粒子轰击阴极,将产生一系列的物理、化学现象,这些现象对离子渗氮起着重要作用。例如产生二次电子发射、阴极溅射、阴极被加热、气体的电离、阴极金属表面晶格畸变,并在表面形成深度约为 0.05mm 左右的高位错密度缺陷区。这一位错高密度层的形成对氮的扩

散起了重要作用。因为在渗氮过程中,表面形成几个至几十个微米厚的 ϵ 或 γ' 氮的化合物层,氮在 ϵ 相中的扩散速度比在 α 相中慢60倍,在 γ' 相中氮的扩散速度比在 α 相中慢25.5倍,所以表面的这一化合物层阻止了氮向内部的扩散。 α 离子氮化时,由于离子的轰击作用,使 ϵ 和 γ 相层中产生大量的与表面垂直的位错,氮原子易于通过位错管道向内扩散。只要 ϵ 和 γ' 层厚度不超过位错的影响区厚度,这种有利的作用总是存在的。高能离子轰击阴极表面,可以将阴极原子溅射出来,成为活性原子,使氮与阴极金属的反应激活能降低,反应速度增加。高能的离子溅射金属原子的同时,也使金属表层和表面吸附的碳、氮、氧等非金属元素溅射出来,并能使阻止氮渗入的表面氧化合物和碳化物溅射掉,或由氢将氧化物的金属还原,起到表面的清洁活化作用,加速氮的渗入。

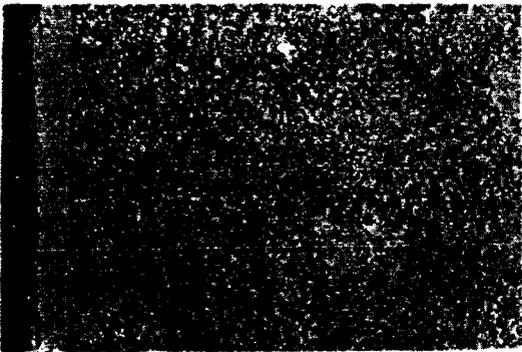
②离子轰击渗扩提高了阴极金属的表面氮浓度,从而加速了氮的扩散速度。离子轰击时,阴极金属铁的原子被溅射出来,飞向等离子区,在那里与氮结合形成 FeN 分子。该 FeN 部分返回到阴极表面被吸附,可以在表面形成极薄的一层高浓度的 FeN 层。 FeN 的含氮浓度可达20%以上,这样提高了阴极试样表面的氮浓度。 FeN 是不稳定的,一面释放出原子氮 $[\text{N}]$,一面分解为含氮较低的氮化物。放出的氮一部分通过扩散进入表面,一部分又回到等离子体中。离子轰击渗氮时,试样表面的局氮浓度是由离子作用直接形成的。气体渗氮则是金属表面吸附氮氢分子(NH_3),氮氢分子分解出活性的氮原子进入表面并向内扩散。气体渗氮表面的氮浓度是活性氮原子的聚积逐渐建立起来的,阴极试样铁的表面氮浓度上升到一定程度才生成 Fe_4N ,其含氮量远低于 FeN ,因此离子轰击氮化会大大提高阴极金属表面的氮浓度,促进和加速渗氮速度。

③离子轰击氮化时氮的扩散途径不同于气体氮化。气体渗氮初期,氮是沿晶界扩散为主。但在晶界上有较多的碳化物,在氮的扩散过程中形成碳氮化合物,阻止氮的进一步扩散。在离子轰击氮化情况下,除了晶界扩散外,还有晶内扩散。在晶内碳化物少,且晶内扩散面积大,不引起碳氮化合物的阻塞作用,因此氮的扩散加快。离子轰击氮化时,高能离子对阴极试样的表面轰击,溅射金属原子的同时,也大量溅射碳元素。由于碳的溅射率较金属大,往往造成阴极试样表面脱碳。这种脱碳作用优先沿晶界进行,减少了晶界碳氮化合物阻碍氮扩散的作用,从而加速渗氮过程。

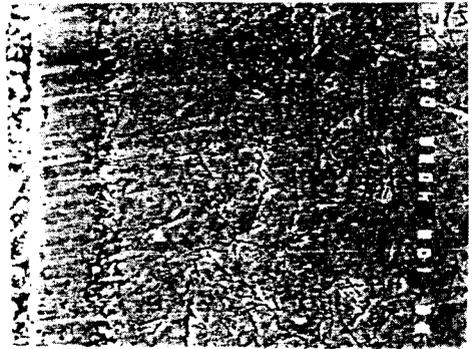
(二)离子渗氮层组织

各种钢铁材料经离子轰击后,在渗氮层中所出现的组织和相,可根据铁氮状态图进行分析。钢铁材料典型的渗氮层金相显微组织如图3-2-9所示。在最表面是一层由

铁的氮化物或氮碳化物组成的化合物层,紧邻化合物层的内部是氮在 $\alpha\text{-Fe}$ 中固溶和氮的析出相组成的扩散层(或叫过渡层)。因为表面的化合物层具有较高耐蚀性,经腐蚀制备的样品在金相显微镜下此层呈光亮的白色,所以工业上习惯将化合物层叫作“白亮层”。扩散层由于是含氮的铁素体和析出氮化物的两相或多相组织,对于纯铁和低、中碳钢,该扩散层中有明显的针状 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相析出物。对于高碳钢和合金钢,析出物颗粒细小,非常弥散地分布在基体 $\alpha\text{-Fe}$ 上,在金相组织上该扩散层呈暗黑色。工业上常依氮化物析出的深度(对纯铁和低碳钢)或暗黑色区深度(对高碳钢和合金钢)作为标准测量渗氮层的深度(从氮化强化表面的角度,用高于心部硬度的深度作为渗氮层深度更为合理,也是常用的方法)。离子轰击氮化的化合物层一般是由 ϵ 相和 γ' 相组成的。在气氛中加入含碳的气体时,化合物层中有时会出现 Fe_3C 相。在含有合金元素的合金钢中,还会有微小的合金氮化物出现。



a) 光学显微镜金相图



b) 扫描电镜图

图 3-2-9 钢的典型渗氮层组织

离子轰击氮化的化合物层厚度一般在 $20\mu\text{m}$ 以内,而扩散层厚度在 1mm 以下。化合物层中的 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 相在表面形核后,沿垂直表面的方向生长,一般均形成柱状晶结构。 γ' 相多呈现块状或层片结构。 ϵ 相和 γ' 相共存的化合物层组织中,如图 3-2-10 所示。 ϵ 相以柱状晶方式排列,柱状晶之间 γ' 相以层片状析出。 ϵ 相和 γ' 相间保持相对稳定的晶体密排面和密排方向相重合的位向关系,即 $\{0001\}_{\epsilon} // \{111\}_{\gamma}$, $\bar{1}\bar{2}10_{\epsilon} // \bar{1}10_{\gamma}$ 。化合物层的组织致密。化合物层中 ϵ 相和 γ' 相的分布顺序。常见的顺序是 ϵ 相位于试样的最表面,在 ϵ 相和扩散层之间是块状的 γ' 相。另外一种特殊的情况是 γ' 相位于最表面,而 ϵ 相在 γ' 和扩散层之间。在扩散层析出的氮化物 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相和 $\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相,沿层深数量逐渐降低,直至消失。离子轰击渗氮的渗层组织显著地受氮化时辉光放电气体种类和成

分、工作气体压力、处理温度、处理时间和处理材料等工艺参数的影响。可通过改变气体成分等工艺参数依据需要获得单一的 ϵ 相或 γ' 相和扩散层组织或者仅有扩散层的组织。渗层组织完全由工艺过程参数所决定。

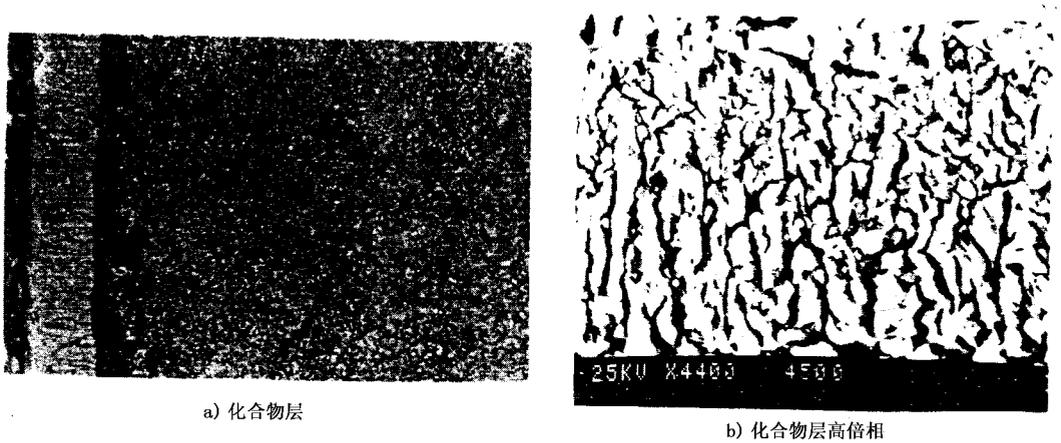


图 3-2-10 氮化的化合物层中 ϵ 相柱状晶结构和层片 γ' 相

1. 渗氮介质成分对渗氮层组织的影响

离子渗氮的气氛主要是氮氢混合气和氨气等。氨气分解后实际上仍足氮-氢混合气($25\% N_2 + 75\% H_2$)。

不同的氮氢混合比对钢离子氮化层相组成的影响综合地示于表 3-2-7、表 3-2-8 和表 3-2-9。表中数据表明:通过气氛的改变,可以控制化合物层的相比比例,同时也可以控制渗层深度(图 3-2-11)。当氮气的含量在 30% 以上时,即使再增加比例,扩散层的厚度也不再增加。但对化合物层来说,氮气的比例增加,厚度显著增深。可见利用气氛含氮气比例 ($N_2:H_2$) 对控制渗层相和厚度的重要性。气氛含氮气的比例增加,相应的气氛氮势升高,增强了辉光放电气氛向钢表面的供氮能力。在低氮势时,整个渗氮层的深度增加(速度)由气氛的氮势大小所控制,而对于含高氮气的气氛,气氛的供氮能力增强,扩散层的生长的控制因素转化为氮在 $\alpha-Fe$ 中的扩散所决定,因而,存在一个临界含氮气氛比例。在该临界值以上,扩散层不再增加,而只有 ϵ 相和 γ' 相共存的化合物层增厚。在临界值以下,随着气氛含氮气比例下降,化合物层厚度减薄,化合物层的相组成也发生变化, ϵ 相的含量逐渐降低,直至 ϵ 相消失。仅存在 γ' 相。继续降低气氛含氮气体,可获得仅有扩散层的渗氮层组织。

表 3-2-7 不同条件渗氮后化合物层的相组成

N ₂ :H ₂	材料	530℃ × 3h				550℃ × 3h	
		266Pa ~ 333Pa		532Pa ~ 600Pa		532Pa ~ 600Pa	
		γ(%)	ε(%)	γ(%)	ε(%)	γ(%)	ε(%)
1:9	45	100	0	100	0	100	0
	40Cr	100	0	93	7	89	11
	35CrMo	100	0	91	9	84	16
2:8	45	100	0	100	6	88	12
	40Cr	—	7	85	15	70	30
	35CrMo	89	11	85	70	63	37
	38CrMoAlA	—	—	—	—	52	48
2.4:7.6	45 -	—	—	93	7	—	—
	40Cr	—	—	76	24	—	—
	35CrMo	—	—	73	27	—	—

表 3-2-8 40CrMo 钢在 550℃ × 4h、400Pa 气压下离子氮化表面相组成

N ₂ :H ₂	100:0	95:5	50:50	25:75	20:80
ε(%)	83	72	55	40	0
γ(%)	17	28	45	60	100

表 3-2-9 38CrMoAlA 钢不同气氛离子渗氮后渗层表面相组成

N ₂ :H ₂	离子氮化工艺	相组成
5:95	520C3h ,267 ~ 400Pa	α - Fe
10:90	520C3h ,267 ~ 400Pa	γ'
热分解氨气	500C16h + 560C10h	γ' + ε 少量
冷氮	500C16h + 560C10h	γ' + ε

38CrMoAlA 钢在 N₂ + H₂ 混合气中离子氮化, 渗层组织变化具有同样的规律。在气氛含氮气量大于 14% 时, 530℃ 3h 氮化, 获得的化合物层相为 ε + γ' 相的混合物, 气氛比例增加 ε 相的份额增加。当含氮气量在 8% ~ 12% 的 N₂ + H₂ 混合气中, 可获得单一的 γ' 相混合物层。当气氛含氮气量小于 8% 时, 获得纯的扩散层而无化合物层。如果仅获得 γ' 化合物层, 一般此层的厚度较薄, 在 10μm 以下。当气氛中含有碳的话, 就不能得到单一的 γ' 相, 而是 ε 相和 γ' 相的混合物, 也较难获得纯的扩散层。因此, 控制氮化获得单

— γ' 相化合物层和纯扩散层,应尽量采用纯的 $N_2 + H_2$ 混合气氛。

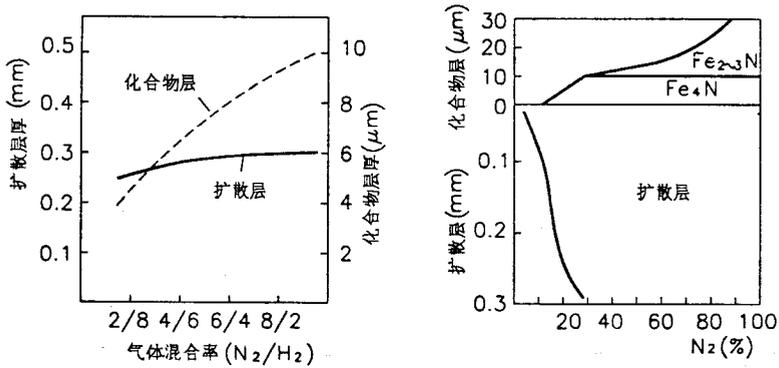


图 3-2-11 气体混合比与扩散层和化合物层厚度的关系

氮化获得的表面化合物层,具有良好的抗粘着磨损的性能,并且其中 ϵ 相具有良好的抗腐蚀性能。再者 ϵ 相中的氮原子由碳原子替代后, ϵ 相的脆性降低、韧性升高。因此,为获得韧性良好且较厚的 ϵ 相层厚度,在渗氮气氛中加入二氧化碳、酒精、丙酮、甲烷、丙烷等含碳气氛,即形成离子氮碳共渗工艺。在 $500^\circ C \sim 560^\circ C$ 共渗的温度范围,用 $N_2 + H_2 + C_3H_8$ (丙烷) 混合气作为离子氮碳共渗的气源,把气压(400Pa)、温度($500^\circ C$)、时间(6h)设为一定值,改变氮气、氢气比例及丙烷比例,对 15、35CrMo 等钢氮碳共渗,均使化合物层厚度出现一个极大值,如图 3-2-12 所示。不加 C_3H_8 时,氮气比例在 50% 处出现极大值。当氮氢比例一定,随着丙烷量的增加,化合物层中 ϵ 相的量增加。丙烷量达到某临界值时,化合物层减薄,并开始出现 Fe_3C 相,化合物层由 ϵ 相和 Fe_3C 相混合组成。含碳气体量继续增加, Fe_3C 量增多, ϵ 相量逐渐减少直至完全消失。此时表面仅由微薄的 Fe_3C 相构成。

气氛的临界含碳量随钢种和氮化温度、时间而异。在含 80% 氮气的气氛中加入丙烷, $570^\circ C$ 氮化处理 3h, 40Cr 和 45 钢的气氛临界含碳量分别是 1.3% 和 1.6%。同是 45 钢,在上述条件下共渗处理 1h, 临界含碳量则为 2.3%。图 3-2-13 表明,在高氮含量(80% N_2) 的 $N_2 + H_2$ 混合气中加入含碳气氛,并不增加化合物层的厚度。当气氛含碳量增加, ϵ 相减少同时化合物层减薄,最后形成 $3\mu m$ 左右的 Fe_3C 层。

采用氮气和丙酮混合气进行氮碳共渗亦有同样的规律。

当在气氛中添加一定量的氧使化合物层中的 ϵ 相含量有所增加,硬度也明显提高。可是含氧量过多,阴极金属发生氧化,氧化膜将阻碍氮的渗入,化合物层 ϵ 相含量和厚度均下降。氧化严重时,表面不出现化合物层,甚至完全渗不上氮。表 3-2-10 示出氮气

加空气混合气体离子渗氮的化合物层 ϵ 相含量和厚度。气氛含氧量较高时,化合物层中还会含有 5% ~ 10% 的 Fe_3O_4 相。许多资料表明,该氧化物对渗氮层的表面性能不产生坏影响。

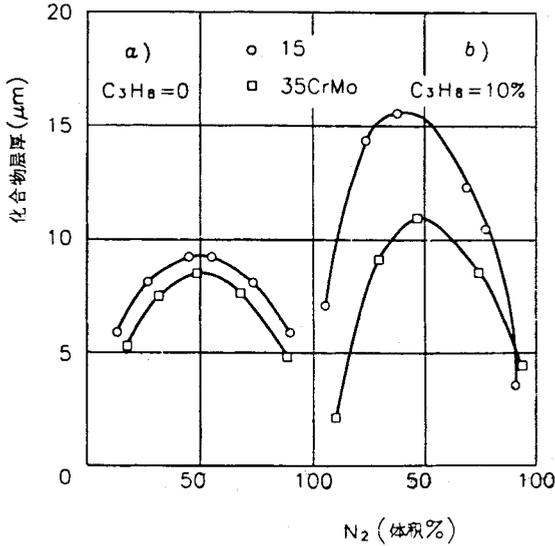


图 3-2-12 气体组成对化合物层厚度影响

a) $C_3H_8 = 0$ b) $C_3H_8 = 10\%$

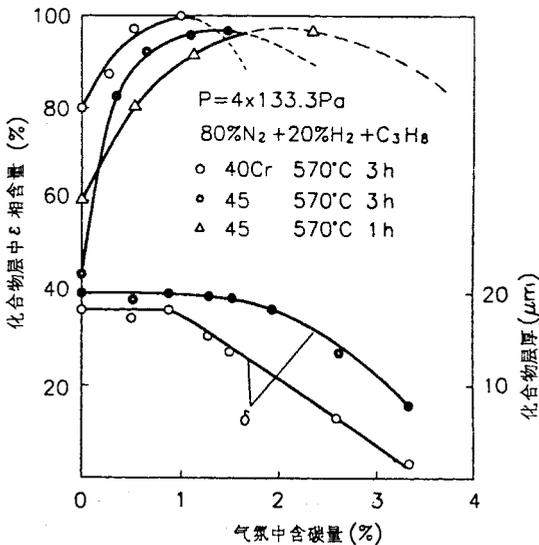


图 3-2-13 气氛中含碳量对化合物相组成和厚度的影响

表 3-2-10 40Cr 钢 530℃3hNH₃ + 空气氮化结果

空气含量(%)	0	2.5	14
气体含氧量(%)	0	0.48	2.44
化合物层 ϵ ($\epsilon + \gamma'$)(%)	43.6	57.5	0
化合物层(厚度)(%)	7.5	7.2	0
表面硬度(HV _{0.05})	891	970	349~516

随着气体比例的不同,化合物层相结构不同,其规律为:

①N₂ + H₂ 混合气中,随 N₂% 增加 ϵ 相含量增加, γ' 相减少。

②氨气 + 含碳气氛中,含碳气氛增加 ϵ 相的含量增加。当含碳气氛达某临界值时,化合物层开始出现 Fe₃C,此时 ϵ 相达最大值。若继续增加含碳气氛量, ϵ 相减少, Fe₃C 量逐渐增加。

③氨气 + 含氧气氛中,含氧气氛增加 ϵ 相亦减少, Fe₃O₄ 相亦逐渐增大,见表 3-2-11 所示。

表 3-2-11 42CrMo 钢不同气氛各相的相对含量

序号	NH ₃ :CO ₂	ϵ (%)	γ' (%)	Fe ₃ O ₄ (%)
1	10:0.1	43.4	54.0	2~6
2	10:0.3	41.0	53.2	5~8
3	10:1.0	30.4	58.5	11.1

2. 温度和时间对离子渗氮层相和组织的影响

图 3-2-14 是 42CrMo 钢离子渗氮时不同温度和时间对渗层表面 γ' 相厚度的影响。当表面在形成 γ' 相的条件下温度升高, γ' 相增厚,先快后慢。但 γ' 相的厚度一般不超过 10 μ m,这可能与氮在 γ' 相区溶解度范围小有关。 γ' 相厚度和扩散层的关系如图 3-2-15。当温度足够高时, γ' 相厚度达到一定厚度,扩散层厚度增加,而 γ' 相厚度不再增加。在较低温度时,二者几乎呈线性关系。由此可见,在较低温度下,温度对化合物和扩散层的作用程度相似,随着温度的上升,差别增大。当出现 ϵ 相,这种规律又有了变化。图 3-2-16 是 ϵ 相和 γ' 相厚度与渗氮时间的关系,一定时间后, γ' 相的厚度将不再发生变化,而 ϵ 相则仍增厚。这种规律不仅与渗氮时相变和扩散的规律有关,也与离子渗氮本身的特征关联。研究发现,离子氮化时,化合物生长动力学在最初 1h 内成线性关系,以后较长时期大致一样,呈抛物线规律。

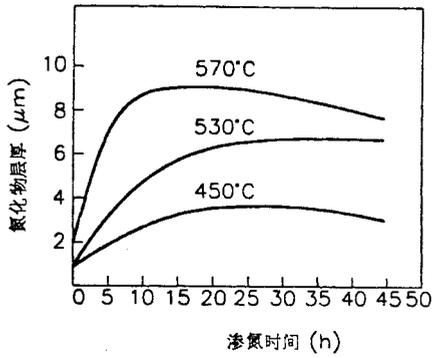


图 3-2-14 离子渗氮温度、时间对 γ' 厚度的影响

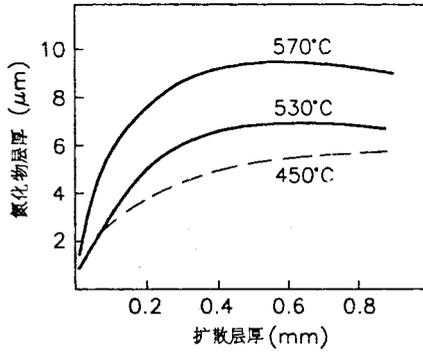


图 3-2-15 42CrMo 钢离子渗氮时 γ 相厚度与扩散层厚度的关系

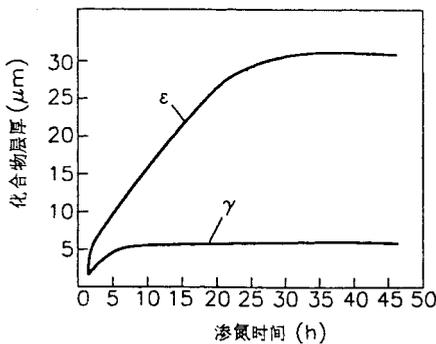


图 3-2-16 30Cr2MoV 钢离子渗氮时 ϵ 相和 γ' 相厚度与渗氮时间的关系

随着离子轰击氮化温度的提高,混合组织的化合物层中的 ϵ 相和 γ' 相的绝对含量均增加, ϵ 相的相对含量亦有所增加。化合物层中 ϵ 相和 γ' 相的相对含量随处理温度的变化示于图 3-2-17。

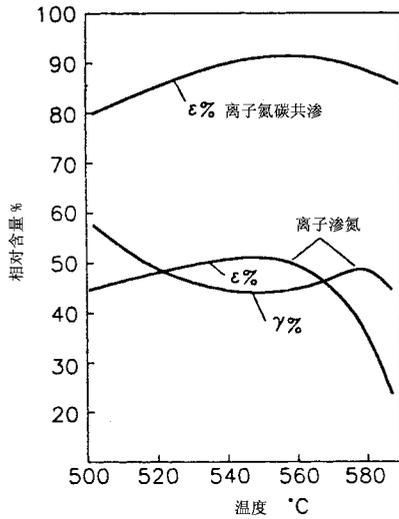


图 3-2-17 不同温度渗氮和氮碳共渗化合物层相组成

随着离子氮化时间的延长,化合物层的相比例发生变化。同样的条件下,时间延长 ϵ 相含量逐渐减少, γ' 相含量增加,图 3-2-18 示出 40Cr 钢在 530°C 分解氨中渗氮 16h 的 γ' 相和 ϵ 相含量的变化。可见 ϵ 相的相对含量从保温开始的 74.8% 减少到 7.4%。 ϵ 相相对含量在保温最初几小时的减少速度较快。

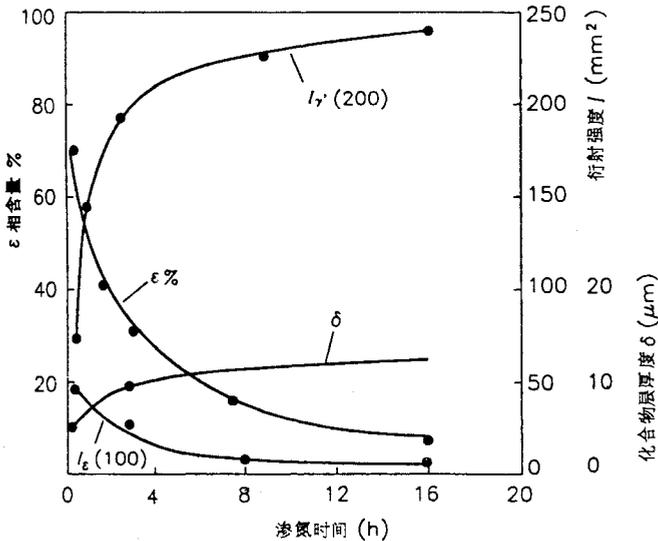


图 3-2-18 渗氮时间对化合物层相组成的影响(40Cr, 530°C)

3. 离子渗氮气氛压力对渗氮层相与组织的影响

离子渗氮时气体压力影响辉光放电特性。气压高时,辉光放电的阴极放电长度缩短,气压低时辉光漫散,放电长度增加。离子渗氮溅射模型指出,溅射和吸附是决定氮原子由气相向固相迁移的主要动力学过程,而气压是影响溅射和吸附强度的重要参量,因而对渗层组织也有明显的影响。

图 3-2-19 是温度为 520°C 和 650°C 时在氮气等离子体中渗氮 1h,化合物层和渗氮层厚度与气压的关系。可见,这些曲线均具有极值性质,而且化合物层的最大厚度均同渗氮层的最大厚度相对应。研究表明,当渗氮温度低于 Fe-N 相图的共析点,气体压力为 267Pa 时,可获得最大的渗氮层深度和化合物层厚度。当温度提高到 650°C,则工作压力为 800Pa 时才获得最大的厚度。

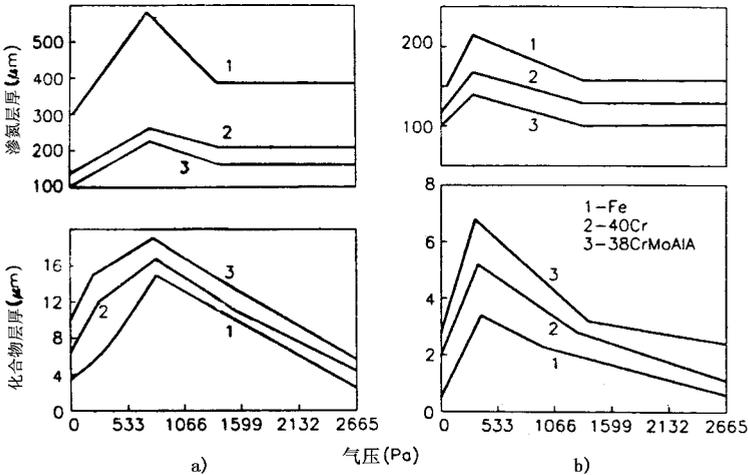


图 3-2-19 气压对纯铁和钢的渗氮层深度的影响
520°C a) 650°C b) 氮中离子氮化 1h

离子轰击氮化时,在离阴极表面几倍离子自由程的地方形成金属蒸气的最大密度。降低气压,从阴极表面溅射出来的铁原子的自由程增大,吸附到试样表面的氮化物的速度减慢,渗氮层和化合物层厚度减薄。此外,气压低时,为了维持渗氮温度就必须提高电压,这时轰击阴极金属表面的离子动能增加,阴极溅射速度增大,也使表面化合物层减薄。气压过高时,一方面离子自由程缩短,离子在一个自由程中获得的动量降低,阴极金属的溅射作用下降。另一方面,气压高,所需辉光放电电压降低,也使阴极的溅射强度下降。这两方面均使氮化时试样表面附近起载体作用的溅射铁原子量减少,相应 FeN 的吸附量也减少,氮势降低,从而在渗氮层的总厚度不变的情况下,化合物层厚度显著减薄。

气压对化合物层相结构的影响规律是:在低气压、强溅射时,化合物层中 γ' 相含量较

多。气压增高 ϵ 相含量增加,但也存在一个类似的转折气压值,此时的 ϵ 相含量最大。再增加气压, ϵ 相的含量反而减少。这仍是 FeN 吸附量和溅射的综合结果。图 3-2-20 示出气压对化合物层相结构的影响。

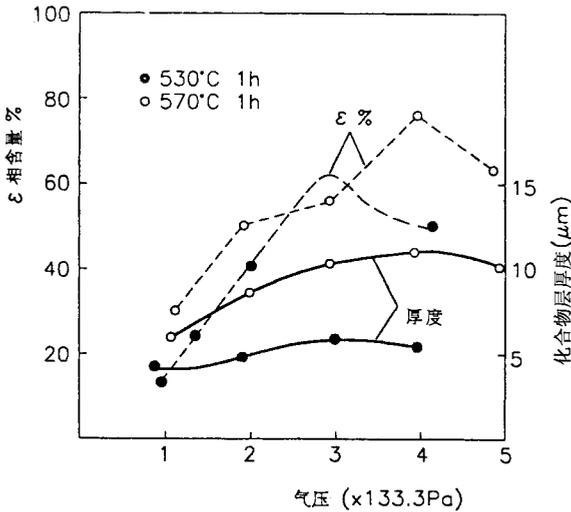


图 3-2-20 气压对化合物层相组成的影响

气压对渗氮层的组织影响还与渗氮的温度相关联,温度高时化合物层中获得最大,相含量的临界气压值相应增高。温度提高需要相应地升高辉光电压,这意味着溅射作用加强,提高气压以增强阴极表面 FeN 的吸附作用。

辉光放电电压和加热功率对渗层组织也有影响,电压、电流的升高会使渗层增加,但二者相比,电压的作用比电流大些。电压升高 40%,层厚增加两倍,而电流上升 120%,层厚仅增加一倍左右。加热功率的提高亦有利于渗层的增厚。但在一般的渗氮设备中,气氛压力、辉光电压、电流和加热功率之间是互相制约的。气压一定,电压上升,电流密度也上升。电压一定,气氛压力上升,电流密度也上升,加热功率随之提高;反之亦然。若渗氮温度一定,则辉光放电的电压和电流密度也一定,所以说这几个因素的作用很难完全分开。

(三) 离子渗氮层性能

1. 硬度

硬度高是渗氮的优点之一,也是提高氮化金属表面耐磨性的主要原因。金属氮化提高表面层硬度的原因有以下四种机制:

(1) 表面形成氮的金属化合物

金属氮化物通常均具有较高的硬度,铁的氮化物 ϵ 相的硬度随含碳氮的量在 HV300

~800 之间变化, TiN、AlN 等合金氮化物的硬度有的则可高达 HV2000 以上。当存在合金元素, 可使表面以铁为主的氮碳化合物硬度大幅度提高。这些高硬度化合物的存在, 提高了表面硬度。

(2) 过饱和氮在 α -Fe 中固溶和时效强化

在 Fe—N 相图上, 590℃ 时氮在 α -Fe 中最大固溶度为 0.1%, 而在室温下仅 $10^{-4}\%$ 。在冷却过程中, α -Fe 中的氮达到过饱和状态, 部分氮发生分解析出。氮首先向某处聚积, 形成 Cottrell 气团, 然后形成一个无序、无固定化学成分的片状氮原子偏聚区, 即 GP 偏聚区。用透射电子显微镜的电子衍射可观察到在透射斑及衍射斑附近沿 $\langle 110 \rangle_a$ 方向出现衍射条纹, 这是存在与基体共格的 GP 区的标志。该 GP 区与基体保持完全的共格并弥散分布在基体中, 使基体产生畸变, 畸变应力场与位错应力场发生交互作用, 阻碍位错运动, 强化基体。渗氮处理的试样继续冷却或时效, GP 区的氮开始有序化, 向亚稳的 α'' -Fe₁₆N₂ 相过渡, 进一步析出则形成 γ' -Fe₄N 平衡相。实际的扩散层组织中由于冷却速度仍较快, α -Fe 中的氮仍有不同程度的过饱和, GP 区和 γ' 相共同存在于过饱和的 α -Fe 基体, 且弥散分布, 均对扩散层起强化作用, 提高扩散层硬度。合金元素在 α -Fe 中存在, 将提高 α -Fe 中氮的溶解度, 氮原子位于 α -Fe 的体心立方晶格的八面体间隙, 进一步提高固溶强化作用。

(3) 含氮碳的奥氏体发生马氏体相变强化

在 Fe—N 共析点温度以上氮化或氮碳共渗, 化合物层与扩散层之间生成一层含氮碳的奥氏体, 经快速的冷却, 奥氏体发生马氏体相变, 马氏体是氮碳过饱和度较高的体心正方结构组织。本身固溶强化具有高硬度, 强化渗层。如果再加热, 马氏体会发生分解, 析出 α'' -Fe₁₆N₂ 和 γ' -Fe₄N 相, 降低硬度。

(4) 合金元素对渗层的作用

合金元素除能形成特殊的化合物强化以外, 更重要的作用是与氮的交互作用和对合金氮化物析出过程的作用。主要表现在两方面, 一是氮化物类型的选择, 二是氮化物转变过程的控制。

合金元素是置换式溶质原子, 氮则是间隙式溶质原子, 前者不易长程扩散, 而后者却容易得多。某种元素虽然可以形成多种氮化物, 但由于合金元素和氮的浓度不同, 渗氮工艺不同, 渗层不一定几种氮化物都存在, 甚至仅一种。如 Fe—Cr 合金渗氮时, 当铬量较低, 仅析出 CrN, 当 Cr > 14% 时, 会析出 Cr₂N。同样, 在 NH₃/H₂ 混合气中渗氮, 只析出 CrN, 而用 N₂/H₂ 渗氮, 则 CrN 和 Cr₂N 会同时出现。这样可通过工艺参量和试样材料获得一定形式的氮化物。

一般合金氮化物的形成过程是 GP 区→中间相→稳定相。GP 区的形成靠溶质原子的偏聚。如条件适当,形成 GP 区后,随着有序化、生长、破坏共格关系而形成平衡析出物。但是,当某一条件下,尤其某一温度以下,偏聚过程很慢,以致 GP 区形成后的进一步发展很困难。GP 区是最有效的强化相,而合金元素阻碍 GP 区的发展。图 3-2-21 示出离子氮化温度和时间对 38CrMoAl 钢扩散层硬度的影响。在 500℃ 时,硬度最高,达到最大硬度的时间最长,其后硬度逐渐下降。说明 500℃ 时,合金元素偏聚很慢,形成 GP 区后进一步发展很困难。提高温度后则很快达到最高硬度随后迅速降低。合金元素不同,达到最大硬度的温度也不同。

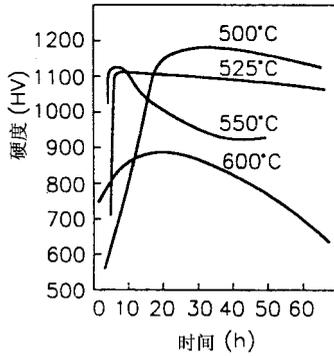


图 3-2-21 渗氮温度和时间对 38CrMoAl 扩散层硬度的影响

由于以上的强化机制,可见合金元素和渗氮温度对硬度的作用是很强烈的。图 3-2-22 示出不同材料离子氮化后的硬度沿层深的分布曲线,钢中的含氮化物元素越多,硬化效果越好。离子渗氮还有一个突出的特征是在 400℃ 以下进行渗氮并能获得高硬度,如图 3-2-23 所示。随着温度的提高,渗层深度增加,硬度梯度平缓。离子氮化的渗氮时间对表面硬度的影响相对较小,而对沿层深的硬度分布影响较大,随着时间的延长,硬度分布梯度更加平缓。氮化的硬度梯度分布是影响氮化表面性能的重要参量。

对于高温电镀纯铁,镀铁层的晶粒尺寸较大,离子氮碳共渗层硬度的提高主要依靠表面形成铁的氮碳化合物层,而扩散层的氮化物析出强化效果则很有限。当电镀获得极其细小的微晶时,由于晶界等晶体缺陷处可捕获大量的氮原子,在 400℃ 以下温度离子氮碳共渗,才使析出弥散强化作用增强,其渗层的硬度由表面化合物层和扩散层共同决定。

2. 离子渗氮层的耐磨性和抗咬合性能

离子渗氮可以显著提高被渗金属的表面耐磨性和抗咬合性能,这是大多数金属表面渗氮的主要目的。在粘着磨损和磨粒磨损,表面的化合物层起着主要作用。在疲劳磨损

中,离子氮化的扩散层硬度分布和表面层的应力分布起着主要作用。因此,离子渗氮层的耐磨性与渗氮层的组织结构和表面的强韧性及磨损条件有着密切的关系。

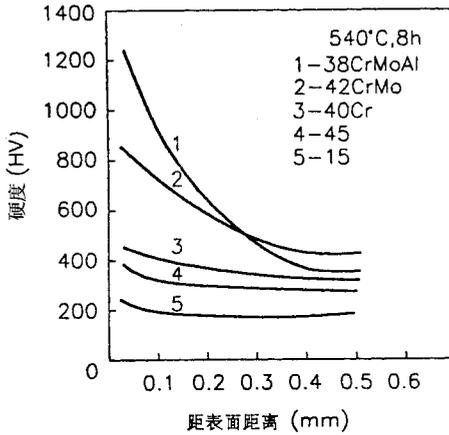


图 3-2-22 不同材料离子渗氮后氮化层硬度分布曲线

1-38CrMoAl 2-42CrMo 3-40Cr 4-45 5-15

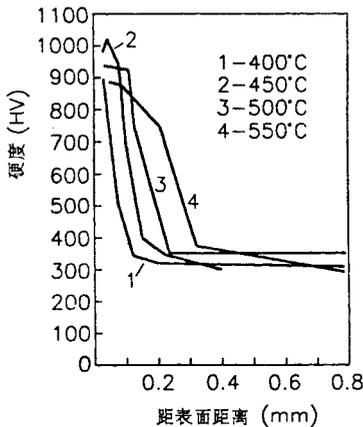


图 3-2-23 离子氮化温度对渗层硬度分布的影响(32Cr3MoV)

图 3-2-24 是不同渗氮条件下的处理试样的磨损试验结果。可见,在润滑条件下进行磨损,氮化都表现出较高的耐磨性。对于离子氮化来说,氮气比例较高时形成的化合物层中 ϵ 相的相对含量多,且化合物层也厚,耐磨性提高。当气氛中添加有含碳气氛,使 ϵ 相含碳量增加或出现极少的 Fe_3C 相,表面的耐磨性进一步提高。与正火 45 钢的耐磨性相比, $\epsilon + Fe_3C$ 化合物层的耐磨性提高 4 倍以上, ϵ 单相化合物层提高约 2 倍,而分解氮离子氮化得到的 $\gamma + \epsilon$ 化合物层仅提高 1 倍。

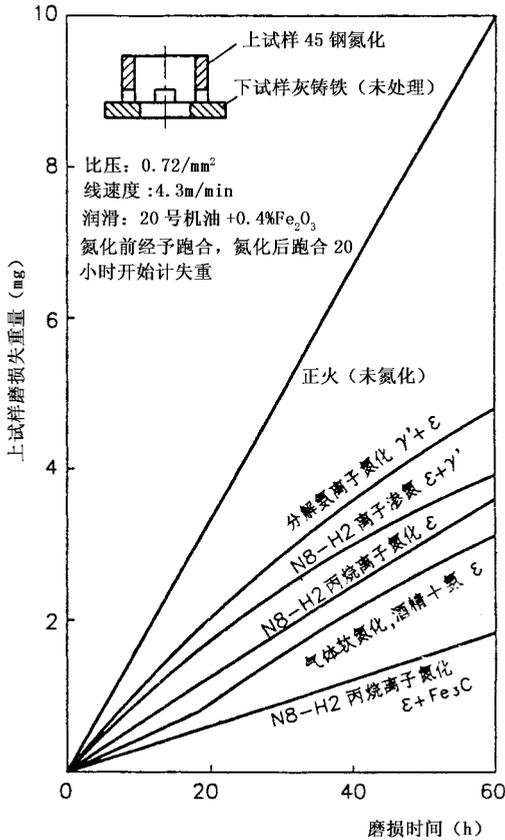


图 3-2-24 钢端面磨损上试样磨损失重 (570℃3h)

采用 Amsler 磨损试验机对不同表面化合物层组织的油润滑蓝滑动磨损试验结果(图 3-2-25)也表明 40Cr 氮化层的耐磨性与 45 钢的试验结果的规律相同。 $\epsilon + \text{Fe}_3\text{C}$ 化合物层耐磨性最好。以 ϵ 相为主的 $\epsilon + \gamma'$ 化合物层的耐磨性高于纯 γ' 相层。图中虚线为仅有 γ' 相的磨损曲线,其转折点后的曲线反映的性能为 γ' 相化合物层磨损后的扩散层耐磨性。

出现上述现象的原因可以认为是在润滑或有磨粒的条件下滑动或滚滑动磨损,化合物层的抗粘着抗咬合性能和抗磨粒的擦伤性能提高所致。化合物层中 ϵ 相越多,抗粘着和抗咬合性能越高。例如,对 35CD4 齿轮钢离子氮化得到的不同相组成的化合物层进行咬合模拟试验,发现含纯 ϵ 相的化合物层的抗咬合能力较未氮化试样提高近 10 倍,较 $\epsilon + \gamma'$ 两相提高近 2 倍(见表 3-2-12)。

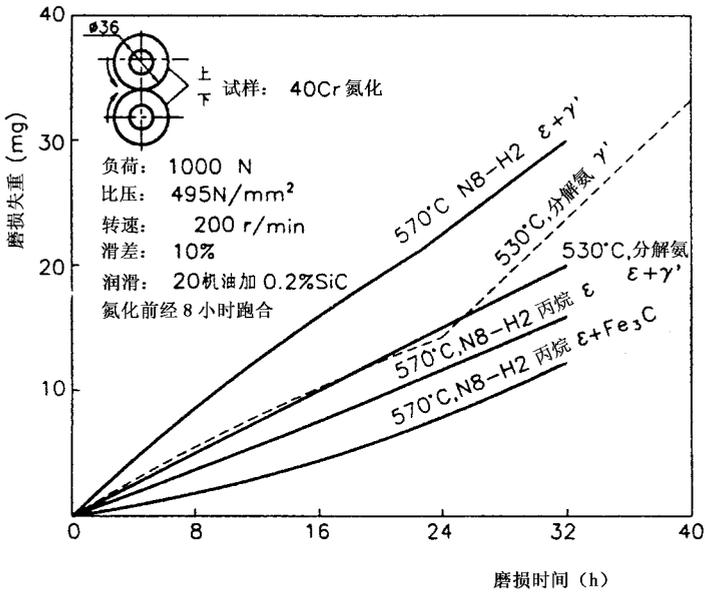


图 3-2-25 40Cr 钢滚动磨损曲线(离子渗氮 3h)

表 3-2-12 35CD 钢离子氮化层抗咬合能力

工 艺	氮化	氮化	氮化	氮化	氮化
化合物层组织	无	γ'	$\epsilon + \gamma'$	ϵ	ϵ^{**}
咬合极限(N)	150	150	600	1500	>2000

* 模拟试验条件:摩擦速度 1m/s, 速油润滑 40℃, 距离 1.5km。

** 离子氮化后表面再进行抛光处理。

氮化的渗层组织在干摩擦条件下的磨损性能则不同于润滑条件下的规律。在低载荷摩擦条件下,磨损过程主要由表面粘着和氧化控制,其化合物层相组成与磨损率的规律与润滑状态的相似,而在大载荷的干摩擦条件下,与上述规律相反,渗氮层的脆性往往起主导作用,脆性大的化合物层磨损量大,化合物层厚磨损量也大。脆性的化合物层在摩擦过程中,由于摩擦应力的作用,摩擦副表面出现一剪切变形带,脆性大的 $\epsilon + \gamma'$ 化合物层易发生裂纹剥落,增大磨损。另外,剥落后的化合物作为磨料也加速磨损,而韧性好的 γ' 相抵抗裂纹形成和扩展的能力较高,因而 γ' 相显示出较 ϵ 相为高的耐磨性。这种摩擦条件下,纯扩散层的耐磨性最高,如图 3-2-26 所示。2.5h 处理获得纯扩散层,35h 仅有 $9\mu\text{m}\gamma'$ 相化合物层。图 3-2-27 是在分解氨和 4% $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 中 722M24(3% Cr - Mo) 钢离子氮化后的滚动干摩擦磨损曲线。两种工艺得到同样的渗层深度和硬度分布曲线,但分解氨离子氮化形成 $9\mu\text{m}\gamma'$ 相化合物层,而 4% $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 离子氮化获得 $1.5\mu\text{m}\gamma'$

相。可见,在摩擦初期较厚化合物层的试样,比较薄的化合物层有较高的磨损速率;初始阶段后,较厚化合物层的磨损速率降低,以至于类似较薄化合物层试样的磨损率。

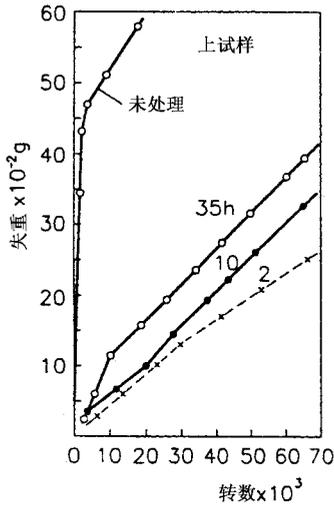


图 3-2-26 离子氮化 733M24 磨损曲线

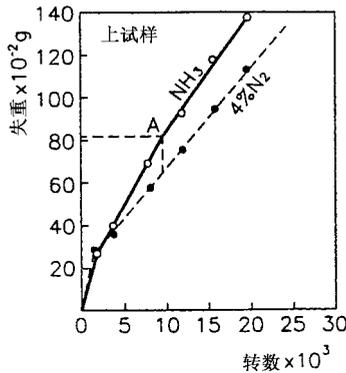


图 3-2-27 分别在分解氨和 4% N₂ + 96% H₂ 混合气中
5h 试样的磨损曲线(733M24 钢)

氮化层滚滑动磨损性能还直接受渗层硬度和硬化层深度的影响。在摩擦磨损过程中,摩擦副表面层产生强烈的塑性变形。由简单的赫兹弹性理论可知,在正应力和摩擦切应力的共同作用下,最大剪应力位置接近表面。这个剪应力大的足以引起塑性变形,导致表面下 $20\mu\text{m}$ 左右的剪切变形带。剪切变形引起非金属夹杂物的伸长,如图 3-2-28 箭头所示。经过离子氮化处理以后,表面和次表面的剪切变形明显减少,且随着氮化深度的增加和硬度的提高,剪切带随之急剧减小,500℃氮化 10h 的 733M24(3% Cr -

Mo)钢可使变形剪切带深度减少到 $10\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。氮化层深度小于最大剪应力深度时,氮化层下的基体组织剪切变形,为适应硬化层下的变形,最大应力导致表面渗层的开裂。在保证足够的层深时,提高渗层硬度,有利减小剪切带厚度,提高磨损性能。

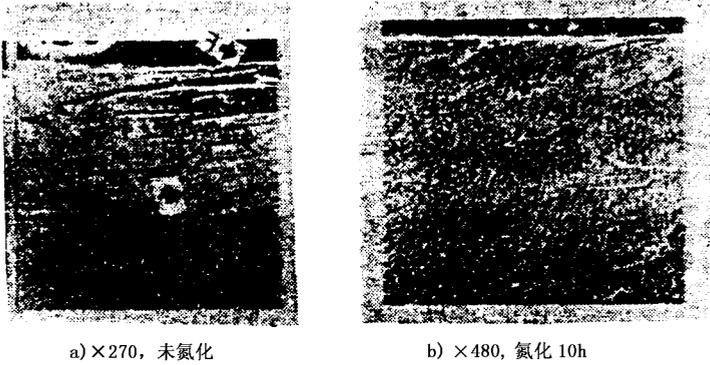


图 3-1-28 氮化处理前后磨擦表面的剪切带

a) $\times 270$ 未氮化 b) $\times 480$ 氮化 10h

图 3-2-29 示出用不同摩擦速度条件下的磨损试验结果。很显然,无论干、湿摩擦都是离子氮化的试样比气体氮化或渗碳试样耐磨性好。对于离子氮化试样,摩擦速度在 0.97m/s 时磨损率最高,之后随着摩擦速度的提高磨损率减小,而后又随摩擦速度的增加而增大。未处理的试样磨损率很大,且最大的磨损率极大值的速度亦不同,这是因为离子氮化过程中由于离子轰击的作用,使得试样表面的粗糙度增加,摩擦系数有所增加。在低摩擦速度时,随速度增加磨损加剧。但氮化后表面硬度得到提高,磨损量较未处理样的小。在湿摩擦条件下,低速磨损率最大,这是由于低速润滑效果差。随着速度的提高,氮化对提高耐磨性的效果逐渐变得明显。

3. 耐腐蚀性

材料或表面保护层的耐蚀性主要取决于它们在电化学系中的相对电位。低碳钢离子渗氮和离子氮碳共渗生成铁的氮化物层。如果渗扩处理后淬火,获得单一的 ϵ 相,在中性的 $5\% \text{NaCl}$ 溶液 ($\text{pH} = 7$) 中,其相对标准甘汞电极的电极电位为 $-0.1\text{V} \sim -0.2\text{V}$ 。如果随炉冷却得到 $\epsilon + \gamma'$ 双相,则其电位为 $-0.2\text{V} \sim -0.3\text{V}$ 。在酸性的 $5\% \text{NaCl}$ 溶液 ($\text{pH} = 2 \sim 3$) 中,单相 ϵ 相相对电位在 $0.35\text{V} \sim 0.45\text{V}$ 范围,而 $\epsilon + \gamma'$ 双相的相对电位为 $0.5\text{V} \sim 0.6\text{V}$ 。但两种情况下,氮化或氮碳共渗获得化合物层时的电位相对未处理的钢而言均为正电势。也就是说,化合物层较钢本身的耐蚀性提高。这一层与钢的电位差越大对钢的保护作用越好,耐蚀性提高越多。在 $5\% \text{NaCl}$ 溶液中,渗氮或氮碳共渗获得单一 ϵ 相的耐

蚀性优于钝化的 13%Cr 不锈钢,而与 18-8 奥氏体不锈钢耐蚀性相当。

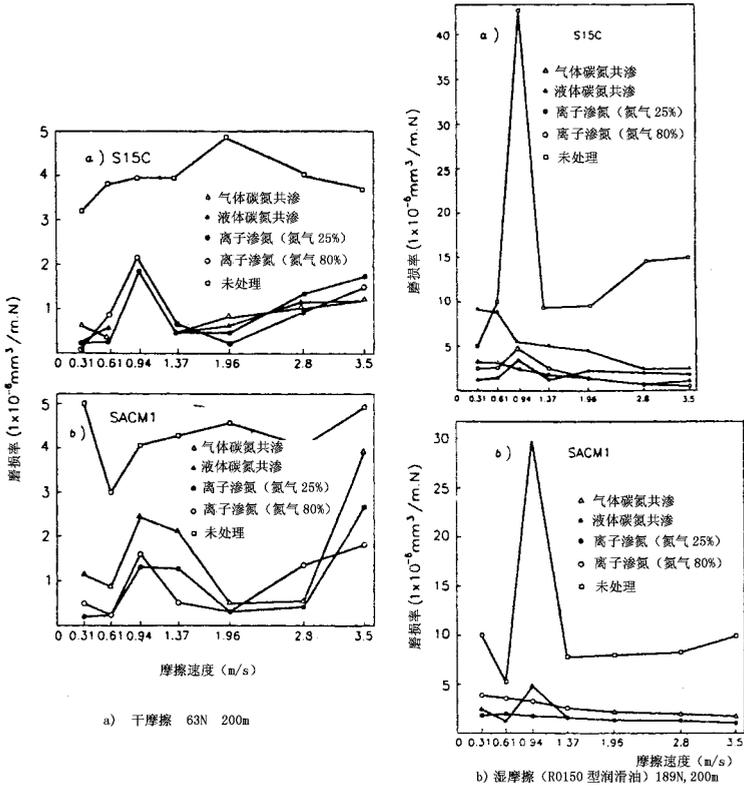


图 3-2-29 摩擦速度对氮化表面磨损率的影响

在酸性 NaCl 溶液中 ϵ 化合物层的耐蚀性相对碱性溶液下降。可见,化合物层在不同腐蚀介质中的耐蚀性亦不同。

图 3-2-30 为 38CrMoAl 钢经不同的离子渗氮工艺处理后的试样在 5% H_2SO_4 水溶液中的耐蚀性。不同的化合物层与原材料相比耐蚀性都有显著的提高。45 钢渗氮获得不同的化合物层相结构在 3% NaCl 水溶液和纯水中试验(表 3-2-13),结果表明,在盐水中 ϵ 相耐蚀性较好,而在纯水中 γ' 相却显示出较好的耐蚀性。

氮化处理的良好耐蚀性主要是由于形成了铁的表面化合物层。化合物层越厚,其耐蚀性越好。因此,主要为了提高耐蚀性进行的表面氮化处理,就要设法通过改变工艺参数,获得较厚的化合物层厚度,同时要保证化合物层的致密性。对于灰铸铁 HT200~400 和合金铸铁试样进行离子氮碳共渗处理。尽管离子氮碳共渗可以提高其在 5% NaCl 溶液、2%~10% 硫酸溶液中的耐腐蚀性,但由于石墨片的存在,表面的化合物层在石墨片

处存在孔隙,耐蚀性相对钢而言提高的幅度较小。

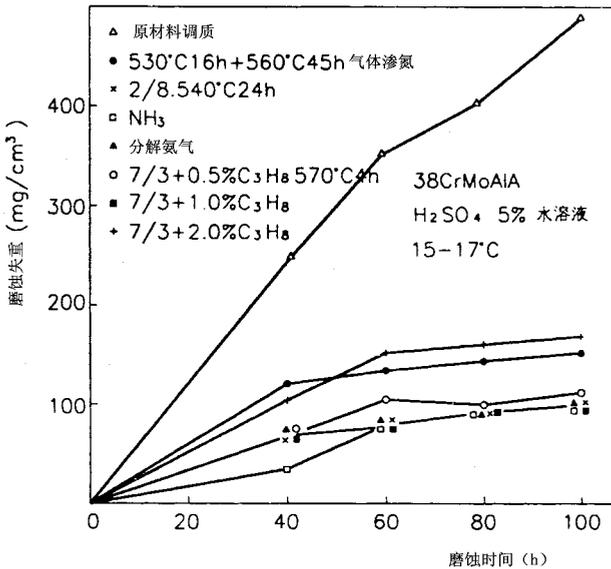


图 3-2-30 38CrMoAl 钢在 5% 硫酸溶液中的耐蚀性

表 3-2-13 45 钢离子渗氮后在盐水和纯水中的耐蚀性

序号	化合物层相结构	3% NaCl 溶液中浸 72h 失重(g/dm ²)	纯水浸蚀失重(mg/dm ²)	
			72h	144h
1	未渗氮	83.9	52.4	106.7
2	γ'	61.2	0	0
3	$\gamma' + \epsilon$ (少)	66.4	0	0
4	ϵ	36.7	14	17.5
5	$\epsilon + Fe_3C$	43.7	24.5	34.9

对于不锈钢而言,常规的离子氮化因在表面化合物层和扩散层中析出铬的氮化物,使基体的含铬量降低,使不锈钢的耐蚀性下降,同时,500℃以上的渗氮温度正处于 18-8 不锈钢的晶间腐蚀敏化温度,在短时间(1h~3h)氮化,不影响其晶间腐蚀的耐蚀性。氮化时间超过 3h,随时间的延长,晶间腐蚀倾向增加,这是因为铬的氮化物易首先在晶界析出所致。为提高不锈钢氮化的耐蚀性,最近的研究表明,在 400℃ 的温度下离子氮化,氮化层中不析出 γ' 相时,可获得较高的表面硬度提高耐磨性,并在 1% 的氯化钠溶液中的耐蚀性不降低。如果在 400℃ 氮化时表面获得均匀的 5 μ m 单一 γ' 化合物相,则使 18-8 不锈钢的在 3.5% NaCl 溶液中的点蚀电位提高约 0.7V。如仅获得单一扩散层的渗氮层,

且使渗氮层不析出氮化物 $\gamma' - (\text{FeCr})_4\text{N}$ 相和 Cr_3N 相, 形成含过饱和氮的奥氏体相, 可使抗点蚀能力进一步提高, 获得极高的耐腐蚀性能, 使不锈钢的点腐蚀电位提高约 1V。

金属钛及其合金在大气和海洋环境中有着极高的耐蚀性, 但在还原性介质中耐蚀性较差。离子氮化显著提高钛及其合金的抗还原介质的腐蚀性。在 38% 的 HCl 溶液中离子氮化的钛耐蚀性提高 15 倍以上, 而在 20% HCl 溶液和 20% H_2SO_4 溶液中, 提高耐蚀性的幅度更大。在 30℃ 腐蚀 300h 以上, 氮化的钛金属表面仍能保持完好的金黄色光泽, 与腐蚀前一样。

(四) 离子氮化的疲劳性能

图 3-2-31 示出 3% Cr-Mo 钢离子氮化后的弯曲疲劳性能。可见, 氮化大幅度提高其疲劳性能, 且随着氮化时间增加和氮化获得的硬化层深度增加, 疲劳抗力增加。这是因为: ① 氮的渗入固溶和较大比容的铁的氮化物形成, 使表面残余有较大的压应力, 该压应力可部分或完全抵消弯曲时试样表面产生的拉应力; ② 氮化使表面层具有较高的硬度, 且表面层材料的拉伸强度提高, 抑制位错滑移带和位错挤出沟在最表面出现。两方面原因均阻碍疲劳裂纹的产生和延缓疲劳裂纹的扩展, 提高疲劳强度。

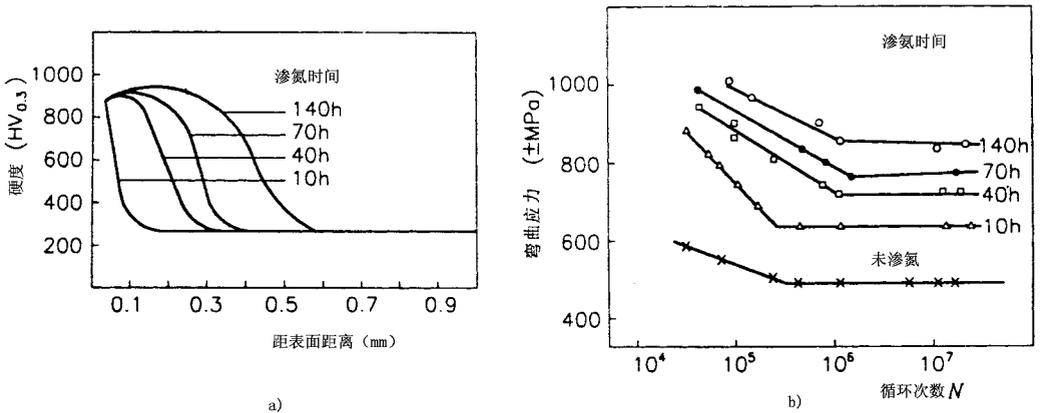


图 3-2-31 3% Cr-Mo 钢辉光离子渗氮的弯曲疲劳曲线氮化条件 $\text{N}_2 : \text{H}_2$ 混合气的混合比为 2.5% 480℃ 不同渗氮时间

由于氮化金属表面产生极大的残余应力和较高的强度, 使得光滑试样疲劳裂纹的产生不是发生在弯曲应力最大的试样表面, 而是起始于扩散层和基体的交界处。扩散层深度越大, 疲劳抗力越高。因此, 氮化金属的弯曲疲劳性能主要取决于扩散层的硬度和扩散层深度, 而与化合物层厚度和组织结构关系不大。

对于拉压应变疲劳, 离子氮碳共渗处理存在化合物层时, 并不能提高材料的应变疲

劳性能,而会使疲劳寿命下降。经离子氮碳共渗处理后的 GH132 钢的应变疲劳试验表明,随着应变幅的增大,循环应力下降越大。表面化合物层和硬化过渡层同时产生裂纹,导致应变疲劳寿命下降。当表面不存在化合物层时,裂纹主要产生于渗层与心部组织的过渡区。与未氮碳共渗的应力相比,循环应力应变曲线上出现一个交叉点,如图 3-2-32 所示。在小应变时,氮碳共渗可提高应变疲劳性能,而在应变较大时,则降低应变疲劳性能。

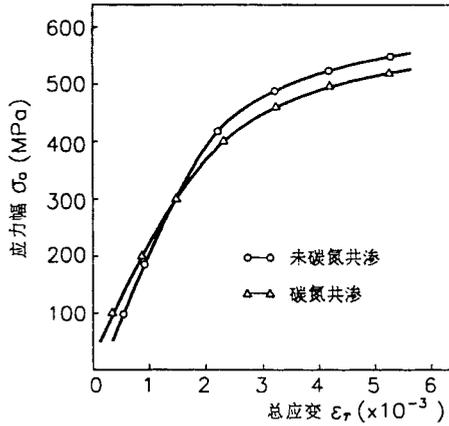


图 3-2-32 循环应力幅与循环应变幅的关系

接触疲劳性能主要由表面的抗变形能力所决定,所以氮化试样的接触疲劳性能仍主要取决于扩散层深度和硬度。

(五) 离子轰击氮化设备和工艺

离子渗氮设备如图 3-2-33 所示。大致由如下几部分组成:构成真空室的炉体,包括钟罩等的密封容器、支座等;供电系统主要有整流、加热、灭弧电路;测温系统包括测量、反馈和控制部分;真空系统包括机械真空泵、阀和真空测量系统;供气系统包括气瓶、干燥器、流量计、气体混合器和压力表等。工件放在真空室内,作为阴极。炉体可以作为阳极,同时接地,也可以用辅助阳极。

氮化时,工件接高压直流电源的负极,阳极炉体或辅助阳极,将真空室抽气,真空度达 50Pa 以下时,充入少量氮(或 $N_2 + H_2$ 混合气)调节气量,使真空室压力保持在 100Pa ~ 1300Pa 压力范围,在正负极间加上直流高压电。当电压达到某一数值(400V ~ 800V)时,就能击穿稀薄气体,产生辉光放电。

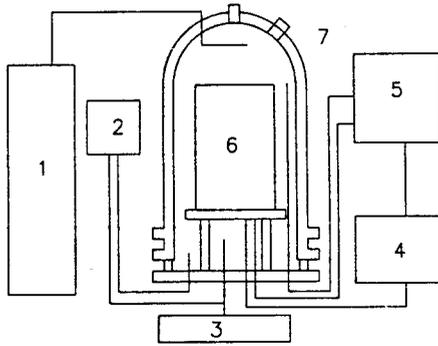


图 3-2-33 离子氮化设备示意图

离子氮化处理在异常辉光放电区进行。该区的放电,由于阴极工件表面的氧化膜、油污和尖角、小孔等缝隙造成大量的二次电子发射,很容易向弧光放电过渡。弧光放电一出现,辉光放电电流向弧光点集中,电压下降,总电流剧增,以致于使弧光放电处工件表面烧伤。为此,必须尽量避免辉光离子氮化时出现弧光。一旦出现弧光,应尽快灭弧。目前常用的灭弧电路有电感-电容(LC)灭弧电路和可控硅灭弧电路及快速电子开关灭弧装置。氮化设备的最新发展是采用脉冲供电系统,可完全避免弧光出现。

离子渗氮工艺通常采用某个温度等温扩散工艺。离子轰击氮化时的控制参数主要有气体成分、供气速率、气体压力、氮化温度、时间、电压、电流及辉光放电功率。依据所要获得的渗层硬度和渗层深度,确定处理的温度和时间。有时,为了加速渗扩过程或提高表面硬化层深度和硬度采用两段处理,即较高的温度渗扩一段时间后,降低温度继续渗扩。这样高温段渗扩时渗层固溶的较多氮碳原子在低温段析出形成弥散强化,同时,渗层的氮碳原子向心部扩散速度降低,可在表面区建立较高的氮碳原子浓度,进一步提高表面硬度等性能。

改变气体成分比例,将会控制表面化合物层和扩散层的相组成。改变气体成分的组成,可形成不同的工艺方法。如在渗氮的气氛中添加渗碳气氛(丙酮、酒精、甲烷、丙烷等)就形成了离子氮碳共渗工艺,表面获得较厚的 ϵ 相层,提高耐磨性、耐蚀性和抗氧化性能。在离子氮化气氛中添加含氧气体(空气、二氧化碳等),就形成离子氧氮共渗,不仅获得较厚的化合物层,而且表面出现铁的氧化物,耐磨性和抗氧化性显著提高。在渗氮气氛中加入含硫气体(H_2S 、 $(NH_4)_2S$ 等),就形成了硫氮共渗工艺,表面化合物层外生成一层FeS层。该层减磨润滑效果很好,极大地提高工件的粘着磨损和抗咬合能力。

同样,可以将上述多种气体混合,形成三元、四元乃至多元共渗工艺。离子氮碳钛三元共渗是在离子氮碳共渗的基础上,采用离子轰击阳极上悬挂的钛金属丝溅射出钛的离

子,参与和加速渗扩过程的多元共渗工艺。已在船用柴油机缸套、活塞环、曲轴等大型贵重零件的表面处理上得到应用。

三、离子渗碳

渗碳虽然是一门古老的表面热处理技术,但直到目前仍是提高钢铁表面硬度、耐磨性和疲劳强度的主要的表面处理方法之一,约占表面强化零件的70%以上。不过近几十年来,渗碳工艺也在不断进步,由最早的固体渗碳发展为气体渗碳,又发展为真空渗碳。20世纪70年代以后,在国内外又开始研究、开发离子渗碳工艺,并在80年代中期正式在工业上应用。但目前还没有普遍采用,许多应用还在探索之中。

(一)离子渗碳原理

等离子渗碳是在一个特殊的等离子炉内进行的,使用的碳源是天然气,而不是煤气。以工件为阴极,借助于工件与环境间的电势差,渗碳气体被电离而在被处理工件的周围形成均匀的辉光放电,然后在被处理工件的所有表面产生一个非常均匀的碳分布。等离子渗碳的基本原理与离子氮化相似,只不过渗碳需要900℃以上的高温,因而,通常都附加一个外部加热源。而渗碳后必须进行淬火,因而还要附设一套真空淬火设备。

通常,等离子渗碳的工件温度比气体渗碳的要高。另外,辉光放电能非常有效地供应碳。因此,在大部分渗碳时间内,工件表面都能被碳饱和。与常规的渗碳工件相比,较高的渗碳温度下有效的碳供给所需的周期时间短,而且不降低产品质量,并可得到小变形和清洁的工件。

(二)等离子渗碳的特点

等离子渗碳与传统的气体渗碳的主要区别是:不用吸热后分解的气体,而是直接导入丙烷渗碳;一般在133~2660Pa压力下进行,渗碳温度为900~950℃。另外,也可以与真空渗碳一样进行高温渗碳(1040℃)。等离子渗碳的主要特点如下:

①气体渗碳通常从表层至10 μm 深处会形成晶界氧化层,而等离子渗碳则不存在氧化问题。试验表明,等离子渗碳处理零件的疲劳强度较高,这是由于表面邻近没有形成晶界氧化层,使微裂纹的萌出和初期扩散过程比气体渗碳滞后的缘故。

②渗碳速度快,这样就减少了渗碳周期时间。由于等离子渗碳的阴极电位低和活化能的作用,使等离子渗碳时间比常规渗碳缩短1/2~2/3。

③渗碳层分布均匀且变形小。等离子渗碳由辉光放电供碳,对外形不规则的工件能产生均匀的渗层。利用等离子渗碳得到的均匀渗层几乎是气体渗层的两倍,由于热量分布均匀,所以渗碳的变形量较小。

④多次循环处理形成复合硬化层。与气体渗碳相比,等离子渗碳可以迅速更换渗碳室的反应气,因此为达到“先渗碳后氮化”或“先氮化后渗碳”的表面硬化目标,可以对连续的多循环处理进行程序控制。例如对于 SVS316 零件,经 950°C ,60min 渗碳后,再进行 650°C ,60min 高温氮化处理,表面硬度可达 HV550 ~ 600,硬化深度为 0.3mm,硬化层的组织中既有大量碳化物又有大量氮化物。如果单纯用渗碳的方法仅能达 HV400 ~ 450 的硬度,氮的作用对此进行了补充,而需要长时间氮化才能得到的硬化深度也因碳的渗入大大加速。

(三) 等离子渗碳的应用

1. 用等离子渗碳代替气体渗碳

等离子渗碳在较短的时间内可以得到高得多的碳浓度,并且随着时间的延长还会渐渐地增加。这是由于渗入的碳会在表面上形成碳化物,随着时间的延长生成的碳化物增多,因而碳浓度缓缓增加。因此要得到一定的渗碳层,必须在扩散过程中使这些碳化物中的碳固溶,即使碳向表面深处扩散。等离子渗碳与传统的气体渗碳所不同的是扩散时间比渗碳时间长。此外,等离子渗碳不会出现晶界氧化层和异常渗碳层。

2. 等离子高浓度渗碳

通常的渗碳表面的碳浓度规定为 0.8% 左右,如果超过这一数值,就会使残留奥氏体量增大,或者形成网状碳化物,称为过渗碳。但如果有意地使碳化物在表面层析出,使表面改质,则称为高浓度渗碳。对于含 Cr、Mo、Mn、Ti 合金元素的钢,当有微细碳化物析出时,耐磨性会大大提高。用气体渗碳进行高浓度渗碳时,炭黑会大量沉积于工件表面和炉壁上,而且含 Cr 高的钢,气体渗碳时,晶界会剧烈氧化,而等离子渗碳则克服了这些缺点。

3. 难渗材料的等离子渗碳

像高铬马氏体和奥氏体钢,用一般的渗碳方法渗碳是困难的,通常称为难渗材料。这是由于在表面上形成的氧化物或碳化物阻碍了 C 的扩散。而等离子渗碳在减压下进行,由于等离子体的作用,使这些材料的渗碳成为可能。对于热作工具钢、高速钢、高铬马氏体不锈钢和奥氏体不锈钢的等离子渗碳都进行过研究。等离子渗碳还可以用于烧结材料,例如, Cr—Mn 系烧结钢作为 Ni—Mo 系的代用材料得到开发,经过等离子渗碳处理,可呈现与 Ni—Mo 系等同的机械性能。而如果采用气体渗碳,由于 Cr 和 Mn 与氧有强亲和力,气氛的控制是很困难的。

4. 高熔点金属的等离子渗碳

对 W、Cr 和 Nb 等高熔点金属进行等离子渗碳在表面上可形成一系列碳化物。

在 1300K 对 Cr 渗碳时,渗 5min,表面上可得到 Cr_{23}C_6 和少量的 Cr_7C_3 碳化物,渗 30min 后,转化为 Cr_7C_3 ,渗 2h 后,全部转变为 Cr_3C_2 ,这是 Cr 的最高硬度的碳化物。钨作为穿甲弹头时,可采用等离子渗碳提高硬度。获得的碳化物层是由 WC 和 W_2C 构成。

5. 热喷涂层的等离子渗碳

为了提高热喷涂层的耐磨性,有人对 Ni 基自熔合金和 WC—Co 系热喷涂层进行了等离子渗碳的研究。

在不锈钢基体上预喷上 $400 \sim 500\mu\text{m}$ 的 Ni 基自熔合金粉,在 1250K 进行等离子渗碳,重熔的同时,碳也被渗入。用光学显微镜进行剖面检查,发现碳化物是 Cr_3C_2 ,硬度约 1800HV。渗碳表面的耐磨性约是非渗碳的 2 倍。

有代表性的超硬热喷涂层是 WC—Co 金属陶瓷,不过,在喷涂过程中,粉末中的 WC 经过上万度的等离子火焰时大部分会被分解成 W_2C 或 W,使硬度大大降低。经过等离子渗碳后,使 W_2C 变成了 WC,使 W 变成了 WC,涂层硬度得到一定的恢复,耐磨性得到提高。

四、离子渗金属

离子轰击渗扩金属的处理,通常的温度要高于渗碳温度,在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 之间,其渗金属层的组织与渗入金属和基体金属组成的二元或多元系相图相对应,其性能与表面相和组织有关。

(一) 离子轰击渗金属的基本原理

离子渗金属的方法以提供金属离子的不同而分为两种:

1. 采用与离子渗碳一样的设备,通入金属化合物的气体(金属氯化物或金属有机物)通过等离子体场的解离作用,产生正金属离子轰击被渗金属的表面(阴极);在基体金属表面上金属离子还原成活性原子,进入基体金属表面,在高温作用下向内部扩散,按相图形成渗金属层组织。如用氢气或氩气作载气,将三氯化铝(AlCl_3)、三氯化硼(BCl_3)、四氯化钛(TiCl_4)等气体通入真空容器,放电就可分别渗铝、钛、硼等,这种渗入方法和机理类似于离子渗氮和离子渗碳。

2. 用气体放电产生的离子去轰击要渗的金属(即金属源),溅射形成金属原子或离子,进入等离子场,进一步在等离子场的作用下碰撞电离,形成的正金属离子轰击被渗金属表面,而获得渗金属层。

图 3-2-34 是轰击溅射产生金属粒子的渗金属设备原理图。图中在阴极和阳极之间增设一个第三极 3 作为金属源极,金属源极与阳极之间施加直流电压(电源 A),阴极与

阳极间也施加直流电压(电源 C), 阴极电压较金属源极电压更负, 这时在金属源极也产生辉光放电现象。热溅射金属源根据欲渗合金元素的熔点不同, 可分为直接加热和间接加热法。直接加热法是把钨、钼、铬、钒、钛等高熔点金属制成金属丝安装在真空容器内, 在金属丝两端加上低电压大电流(电源 B) 利用该金属丝自身电阻加热与辉光放电加热, 使金属丝达到白热化的程度。此时辉光放电中的离子将不断地从金属源极上轰击出金属离子, 从而为渗金属提供金属元素。间接加热法是在高熔点金属上附着低熔点金属, 加热高熔点金属, 溅射形成欲渗金属元素离子, 如利用钼舟(或钽舟)可进行离子渗铝。

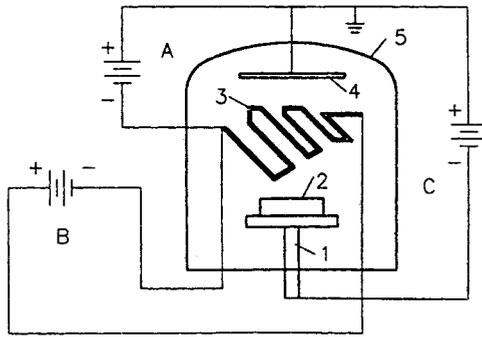


图 3-2-34 离子渗金属设备原理图

1—阴极盘 2—被渗试样(阴极) 3—金属源极;
4—阳极 5—密封容器

一般认为, 各种合金元素的原子气化热为 10eV 数量级, 而在辉光放电等离子体中每个离子具有的平均能量为 50eV 数量级左右。这样能量的离子以 $10^{17}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的密度轰击金属源, 在热气化和溅射的作用下, 产生大量的金属离子。由于被渗试样(阴极)电位比金属源极电位更负, 金属正离子又要轰击阴极试样表面, 在阴极金属表面沉积成活性原子, 进入表面向内扩散。一般来说, 离子轰击阴极金属表面时, 把一个原子撞出晶格形成一个孤立的空位和一个间隙原子所需的能量约 25eV 。大量的 50eV 高能量的离子轰击阴极, 在表面可产生大量的空位或其它晶体缺陷。这些大量的空位缺陷, 使得外来的金属原子易于溶入被渗金属表面, 形成高浓度表面区。在浓度梯度的驱动下这些溶入的金属原子向内扩散。空位等缺陷的出现加快了金属原子的渗入过程。由于渗入的金属原子与晶格的间隙相比较, 直径要大的多, 合金元素的渗入主要通过置换扩散、晶界扩散和位错扩散方式进行。表 3-2-14 给出了离子渗钼时, T8 钢距表面同一距离处测量的晶内和晶界上的钼含量。由表可见, 晶界上的钼含量比晶内高, 这说明沿晶扩散是合金元素扩散的重要途径之一。

表 3-2-14 离子渗钼 T8 钢晶内和晶界钼含量比较

距边界距离(μm)	元素	晶内(wt%)	晶界(wt%)
5	Mo	8.75	29.24
15	Mo	8.99	27.97
30	Mo	7.14	40.09
50	Mo	8.80	20.68
70	Mo	8.98	23.60
90	Mo	8.28	19.09

(二)离子渗金属工艺及组织

离子渗金属的过程是一个复杂的表面物理化学过程。它主要包括欲渗金属离子的产生、金属离子与试样金属表面的相互作用并沉积到试样表面及合金元素在基体的扩散三个基本过程。这几个过程既相互联系又相互制约,它们的共同作用确定了最后的渗金属速度,工艺参数,欲渗金属元素与阴极金属共同确定渗层的组织和相组成。

工艺参数主要包括:

1. 欲渗金属离子的数量

欲渗金属离子的产生依靠热蒸发和离子轰击溅射共同作用,因而金属源的电压、温度、电流密度增加,使金属离子的溅射和热蒸发产额增大,为阴极表面提供的欲渗金属正离子数量增多,从而增加表面浓度和渗层的深度。放电气体种类和气压也直接影响溅射产额(即溅射系数),通常采用溅射能力强的氩与氢气混合气体,气压范围为 100Pa ~ 1330Pa 之间。

2. 阴极试样温度

欲渗金属粒子进入被渗阴极表面向内扩散,温度高,合金元素的扩散能力增强,阴极金属表面易形成大量空位缺陷,能得到合金元素的浓度也高,易获得厚渗层。一般渗金属温度在 1000℃ 以上,随温度提高,渗层和表面合金元素浓度迅速增加,如图 3-2-35 所示。其原因是在粒子数量一定的情况下,温度提高,欲渗金属在基体金属中的溶解度增大,同时层深和浓度也随金属源极电流密度增加而增大。同理,在温度一定时,源极电流密度提高,提供的金属粒子数量增多。如果温度过低(1000℃ 以下或更低)和欲渗金属活性原子数量过大,由于进入表面的金属原子数量少,同时富余的金属原子失去活性而沉积在表面,成为镀层,结果阻碍合金元素的渗入,减薄渗层和降低浓度。

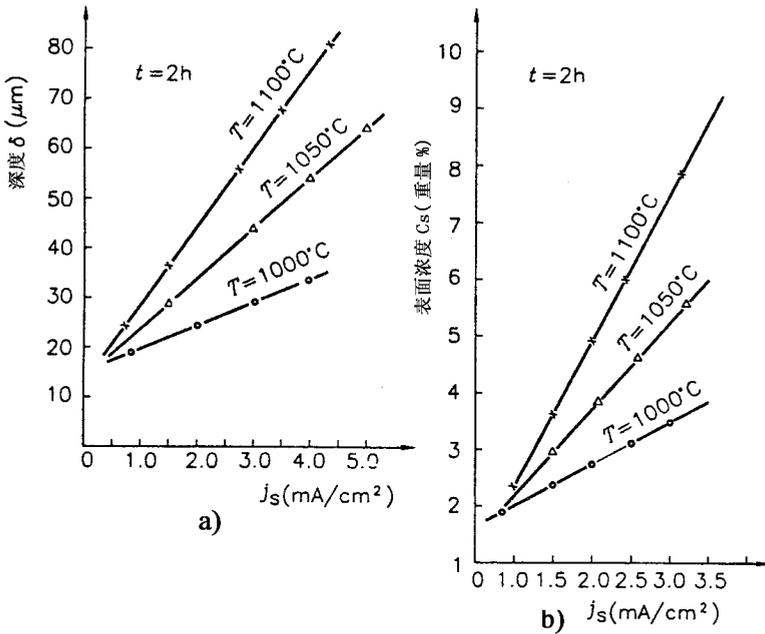


图 3-2-35 试样温度和金属源极电流密度的影响

a) 对渗层深度的影响 b) 对表面元素浓度的影响

金属原子扩散深度与时间的关系仍符合传统的抛物线增长规律,处理时间根据要求的渗层深度来决定,一般在 1h~4h 范围。

3. 源极与阴极电位差及源极与阴极之间的距离都对渗层产生影响。

离子渗金属层的组织依渗入元素和基体的种类不同而改变。钢中渗钼、钨、铬、镍、钒等元素,由于在金属元素渗扩处理的温度,铁与这些元素形成金属间化合物的浓度都很高,渗入金属原子的浓度达不到形成化合物的浓度,在表面层几乎全是合金元素与铁的单相 α 固溶体。如 Fe—Mo 系可形成 Fe_2Mo 、 Fe_7Mo_6 和 FeMo 三种金属间化合物,其钼的重量百分比分别为 46%、60% 和 63%,而渗钼层的最高浓度达不到形成 Fe_2Mo 浓度,在晶界或缺陷处渗后缓慢冷却时可能会析出 Fe_2Mo 相或 Fe_7Mo_6 相。徐重等用 20 钢离子渗钨钼得到的合金元素浓度如图 3-2-36 所示。由于钨钼与铁作用的性质接近,可看作单元素,渗层钨、钼最大浓度的总和仅为 13% 左右。这样的合金浓度得到的渗层组织为钨钼在铁中的 α 固溶体,却在晶内观察到了 $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{W})$ 相的析出,晶界上析出大量的 $\text{Fe}_7(\text{W},\text{Mo})_6$ 相,有时生长成粗大针状。这些金属间化合物脆性大,对渗层性能不利,应尽量避免,提高渗后冷却速度可消除。对 Fe—Cr、Fe—V、Fe—Co 系,当成分浓度达 40%~55% wt 时,会有 FeM ($M = \text{Cr}, \text{V}, \text{Co}$) 有序相生成。在渗金属温度 1000°C 以上时,

均为单相状态, 渗后冷却到室温亦为单相状态, 有时会在基体上(主要晶界等缺陷处)偏聚脱溶析出 FeM 有序相。

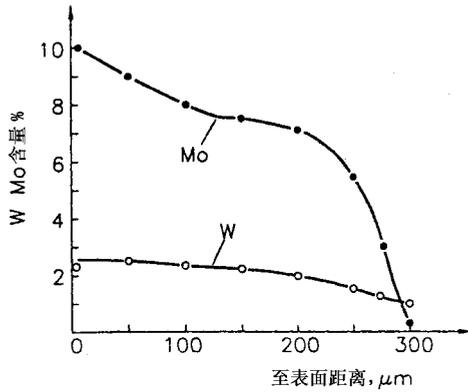


图 3-2-36 离子渗钨钼层 W、Mo 浓度分布

铁中渗钛时, 表面为含钛的 α -Fe 固溶体, 在缺陷处的聚积可能会导致 Fe_2Ti 的析出。铁中渗铝, 表面会因铝含量变化依次从表面向内出现 FeAl 、 Fe_2Al 、 Fe_5Al_2 、 Fe_3Al 和铝在铁中的固溶体。

渗层深度根据工艺要求在几十微米至数百微米之间。表 3-2-15、表 3-2-16 和图 3-2-37 示出一些离子渗金属的结果。

表 3-2-15 离子渗金属结果

渗入元素	工 艺	渗层深度(mm)
W	900℃ ~ 1000℃2 ~ 5h	0.53 ~ 0.110
Mo	900℃ ~ 1150℃3h	0.013 ~ 0.104
Cr - Ni	1000℃ ~ 1150℃3h	0.039 ~ 0.117
Ti	950℃ ~ 1100℃3 ~ 6h	0.015 ~ 0.216

表 3-2-16 离子渗铝结构

材 料	工 艺	渗层深度(mm)
10 钢	950 ~ 100℃3h	0.160 ~ 0.414
20 钢	950℃2h	0.105
T8 钢	1000 ~ 1100℃3h	0.180 ~ 0.900
球铁	950℃4h	0.140



图 3-2-37 20 钢离子渗钨钼手用锯条齿部组织

离子渗硅、硼等类金属渗层组织致密。工业纯铁、20 钢用硅或硼的氯化物 (SiCl_3 或 BCl_3) 或乙硼烷 (B_2H_6) 气体供给渗入元素,以氢为载体,进行离子渗硅或硼。工艺参数为:气压 931Pa ~ 2660Pa,电压 400V ~ 750V,温度 800°C ~ 900°C 。其结果工业纯铁经 $800^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 渗硅,渗硅层深度为 $40\mu\text{m}$,由 Fe_3Si 相组成,多空性不明显,调整工艺可使孔洞减少,较传统渗硅工艺 ($>1000^\circ\text{C}$, $>4\text{h}$) 渗层的致密度大为提高。

工业纯铁、20 钢经 $900^\circ\text{C} \times 50\text{min}$ 渗硼,渗硼层由黑暗的 FeB 相表面层和较亮的 Fe_2B 次表层组成,厚度为 $70\mu\text{m}$,其渗速较传统方法快,韧性高。

(三) 离子渗金属的性能及应用

碳钢表面经离子渗金属后形成高合金层,从而改善表面的物理化学性能,氮对钢的力学性能影响不大。如渗金属对硬度和表面的疲劳性能影响较小,10 钢经渗钨后硬度几乎未改变,为 $\text{HV}_{0.1}170$ 左右。纯渗金属主要用于提高表面的耐腐蚀性和抗氧化性等物理化学性能。为提高离子渗金属件的表面硬度、耐磨性、表面与基体的强度和进一步提高耐腐蚀性等性能,渗金属后再渗氮、渗碳和淬火,可显著提高性能。

表 3-2-17 为四种钢单独渗钨、渗钨 + 渗氮、渗钨 + 渗氮 + 淬火几种工艺处理的表面硬度。由表可见,经复合处理后,其表面硬度均高于单独渗钨或渗氮处理。

表 3-2-17 离子轰击渗扩复合处理硬度比较

钢 号	硬 度 ($\text{HV}_{0.1}$)			
	渗氮	渗钨	渗钨 + 渗氮	渗钨 + 渗氮 + 淬火
10	236	174	500	966
45	324	236	532	1049
T8	205	190	623	1049
GCr15	380	429	690	1230

耐蚀试验表明,10 钢经复合渗处理(渗钨 + 渗氮)后,耐蚀性成倍提高,为单独渗钨的

3 倍 ~ 4 倍 ,退火状态的 4 倍 ~ 5 倍。

碳钢经离子渗铝再离子氮化 ,表面硬度可达 $HV_{0.1}1600$ 左右。

离子渗金属在表面合金化 ,改善钢铁 ,尤其是低碳钢的表面性能方面显示出了良好的应用前景。通过多元金属元素共渗 ,表面可获得不锈钢成分 ,代替不锈钢板使用 ,并可随意调整成分和添加合金元素 ,使其更好地满足不同条件下(耐热、耐蚀等)的使用性能。

离子渗金属后可再进行渗氮、渗碳等处理的多种工艺的复合 ,使离子渗金属工艺应用范围进一步扩大 ,如在低碳钢上 ,按高速钢的成分设计渗金属成分 ,经渗入钨、钼、铬、钒金属后 ,再渗碳淬火 ,表面就形成一层高速钢 ,将其应用于手用锯条上 ,切削性能、耐磨性和韧性大幅度提高 ,节约资源和能源 ,并能充分发挥材料表面的作用和潜力。

第三章 电子束表面处理新技术

第一节 概 述

电子束在表面改性方面的应用起始于上个世纪 70 年代,1980 年在美国汽车行业已经有 9 台电子束表面改性处理设备在使用。

电子束属于高能量密度的热源,其最大功率可达到 10^9 W/cm^2 ,用于金属表面改性时,其特点是“快”,迅速加热,能在不到 1 微秒的极短时间内电子束能量的大部分转化成热能,使金属表面熔化或汽化;冷却速度可达 $10^3 \sim 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 。采用低功率密度 $10^3 \sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ 输出时,其加热速度达 $10^3 \sim 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$,可进行金属表面固态相变处理;延长处理时间或加大输出功率,可进行金属表面液态相变硬化。将某些合金元素预涂敷在金属表面,然后用电子束辐射加热,又可形成与原金属材料成分完全不同新的合金层,即所谓的合金化。另外还能利用电子束能量进行的辅助镀膜、溅射达到改性的目的。

电子束改性方法及分类大体如图 3-3-1。

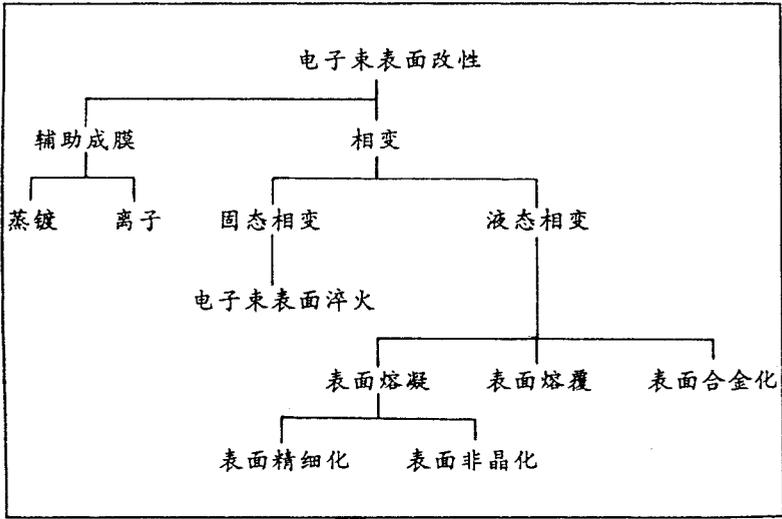


图 3-3-1 电子束表面改性的类别

第二节 电子束的生成及其加工特点

一、电子束的生成原理

电子束生成装置如图 3-3-2 所示,主要由电子枪、电磁聚焦透镜、偏转线圈、工件加工室、抽真空系统及电源组成。装置工作时,抽真空系统使电子枪室与工件加工室的真空度保持在 $1.3 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ Pa 的范围内。电子枪的阴极灯丝被电源加热至 2500K 左右,以提供电子,通常在发射阴极上施加负电位,阳极接地,它们的电位差达数十千伏到数百千伏,电子被加速引出,经过电磁透镜收束形成电子束。

二、电子束生成及加工装置

图 3-3-2(a)所示的电子束装置组成部分的工作原理及功能分述如下:

(一)电子枪

1. 三极电子枪

电子枪是电子束的生成源,电子束加工装置的核心部分,其形式与种类较多。最常

用的是如图 3-3-2(b)所示的由灯丝阴极、控制栅极(维纳尔电极)和加速阳极组成的三极电子枪。电子枪工作时,在阴阳极间 50~120kV 的高电位差作用下,使被加热的阴极灯丝提供的大量电子被加速,成为电子束射向工作室。

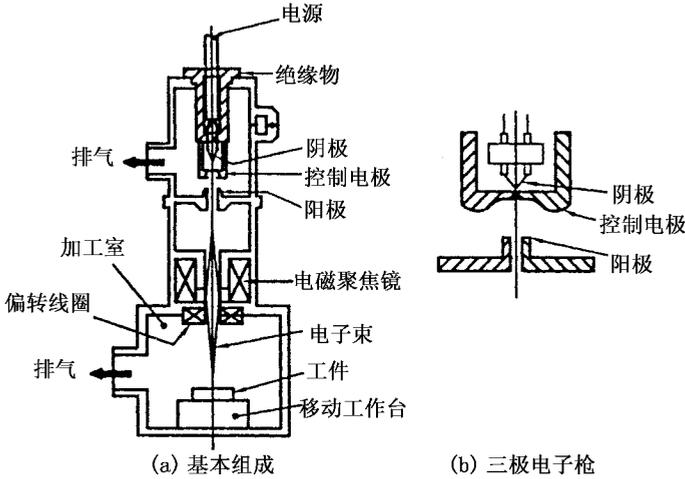


图 3-3-2 电子束生成与加工装置

控制栅极为圆桶形其上加有比阴极更负的偏压,主要用于对射出电子束的强度进行控制,同时又有初步的聚焦作用。

阴极灯丝由于在高温 2500K 条件下工作,需要选择高温机械强度高、功函数低的材料,并考虑在高温下阴极材料被蒸发消耗和受到从被加工材料中出来的离子的冲击时所能达到的寿命, W、Ta 比较适合在该条件下成为发射阴极材料。阴极灯丝的形状根据所需电子束的功率和形状确定,常见的有细丝状、带状及棒状,见图 3-3-3。

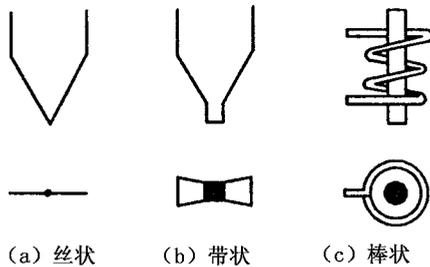


图 3-3-3 阴极灯丝的形状

根据资料,日本研究人员使用硼化镧 LaB_6 做发射阴极材料。 LaB_6 有较小的功函数,在相对较低的阴极温度下,具有非常好的热电子放射性。例如要生成 $10A/cm^2$ 的放射电

子流,对于 W 阴极,温度必须达到 3000K,而对于 LaB_4 阴极,温度仅 1900K 就可以了。此时,两种阴极的蒸发速度分别是与 $10^{-6} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$ 与 $10^{-8} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$ 。因为阴极材料蒸发量随温度上升呈指数函数增加,所以希望尽可能降低阴极的工作温度, LaB_4 的使用可获的满意的结果。但 LaB_4 阴极必须在低于 $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 压力的高真空条件下工作,否则寿命变得极端的低下。

2. 等离子电子枪

以低真空辉光放电生成的等离子作为电子源,并使之形成电子束的装置称为等离子电子枪。等离子电子枪的等离子体存在于中空的阴极内。在中空阴极外设置阳极并施加低电压,可引出大电流的电子束,如在 100V 电压下可获 1000A 以上的电子束流。由于是低电压大电流,可以不必采用 X 射线的保护措施,但控制束流比较困难。

(二)其它组成部分

1. 电磁透镜

电磁透镜是控制系统的一部分。形状为圆桶状电磁线圈,通过它产生强大的平行于电子束运动方向的轴向磁场和垂直与电子束运动方向的径向磁场。电子在前进中切割径向磁场的磁力线,使电子做圆周运动,在电子做圆周运动时又与轴向磁场的磁力线切割而作收束的径向运动,这样,电子的合成运动轨迹为半径越来越小的螺旋线,使高速的电子流收束、集中,形成小截面、高能量密度的电子束。

2. 偏转线圈

产生的电磁场使电子束方向发生改变以适应,工件不同部位加工的需要。

3. 工件加工室及工作台

加工室是放置被处理的工件,并进行加工处理的空间系统。通常在加工室内设有可控的工作台,以适应工件不同加工位置的选择和工件的较大面积处理的需要。

4. 真空泵系统

通过离心泵与扩散泵及其系统将装置内保持在 $1.3^{-2} \sim 1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的真空度。

5. 对准装置

利用莫尔干涉条纹原理实现电子束对准所需部位的装置。

三、电子束表面处理的特点

(一)电子束表面处理特点

电子束技术既能用于表面处理,也能较广泛使用于特种加工。在特点方面,电子束特种加工与表面改性有很多相似之处:

1. 电子束聚焦性极好,可达 0.1μ ,处理面积可调整到极小,进行精密微细的局部表面改性,又因电子束作用时间极短为 $10^{-7}s$,故改性导致的变形极小。
2. 电子束能量密度可控且控制范围大,可适应不同种类的相变硬化处理和辅助成膜处理。由于能量密度大达 $10^9 W/cm^2$,可获极高的局部温度,能使难熔的 W、Ta、Mo 及陶瓷形成蒸汽,实现蒸镀处理。
3. 电子束相变处理是以电子束为热源,加热和冷却速度非常高,无需对材料专门冷却。电子束的电热转换效率高,可达 90%,比激光转换效率 7%~10% 要高得多。
4. 电子束的强度、位置、聚焦及工件位置易控制,因而,可有效地控制处理时的工艺性能指标,同时,也适于复杂零件处理,及其处理工作的自动化。
5. 电子束表面处理是在真空中进行的,可有效防止因表面氧化而带来的处理质量问题,同时产生的生产污染也较小。
6. 电子束设备价格较高,也不适于大型零件的处理。另外,高电位差形成的电子束在照射处将产生 X 射线,必须采用预防措施。

(二)能量分布

电子束射到材料表面会同材料的原子核及电子发生碰撞,与相对质量很大的原子核的碰撞基本属于弹性碰撞,因此,能量的传递主要是通过与介质电子碰撞来实现的。这里,电子束作为载能体进行工作,轰击物料的电子能量立即以热能形式传给了点阵原子。电子动能的大部分能量用于蒸发,其它能量主要耗于背散射电子、二次电子、热电子和 X 射线辐射(见图 3-3-4),其中仅背散射电子占有能量的一定份额。由于离子束照射过程极短,加热过程可近似认为是准绝热的,因此热传导效应可忽略不计,温度分布服从材料内部电子耗散曲线。

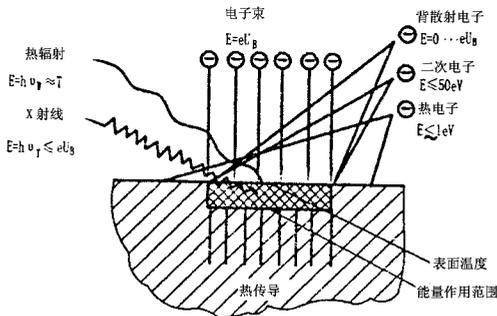


图 3-3-4 电子束轰击物料时的作用

激光照射均匀介质时,最大能量沉积于表面。电子束照射时,能量沉积依赖与入射

能量 E 和靶材的原子序数 Z , 最大能量沉积于离表面 x_p 处呈近似的高斯分布。

$$x_p = (0.143Z + 0.622)AE^\alpha$$

$$\sigma = (0.0538 \ln Z + 0.374)AE^\alpha$$

其中 $A = 3.92 \times 10^{-6} + 1.562 \times 10^{-7}Z$;

$$\alpha = 1.777 - 2.165 \times 10^{-3}Z。$$

根据上式, 在 20keV 电子束照射 Al 靶时, 能量沉积最大峰值位置深度为 $1\mu\text{m}$ 。改变电子束的入射角, 沉积能量分布也随之改变, 入射角变小, 沉积能量峰向表面移动。

(三) 加热与冷却的温度分布

电子束辐照与激光辐照的主要区别在于最高温度时的深度和最小熔化层的厚度不同, 电子束辐照时, 熔化层厚度相对较大, 至少几微米厚。冷却阶段, 温度分布大体与激光辐照结果相似, 但加热阶段差异很大。加热时电子束能量沉积范围较大, 而且约 $1/2$ 电子作用区几乎同时熔化。液相温度较激光辐照时低, 温度梯度较小。

第三节 电子束辅助镀膜

一、普通电子束蒸镀(PVD)

(一) 电子束蒸镀原理

蒸镀是将母材的蒸汽流从蒸发器直接射向试片的一种 PVD 技术。

由于电子束的生成与传输必须在真空中进行, 所以电子束蒸镀无需额外添置真空设备。电子束蒸镀原理及装置的基本组成如图 3-3-5。

装置的组成主要为: 电子枪、装蒸发物的坩埚、挡板、基片及其夹具和加热装置、抽真空系统。

在蒸镀过程中电子枪、坩埚及其控制部分必须协同工作, 故大都将其设计为一个整体, 称之为蒸发器。蒸发器的结构特性在后述部分介绍。

电子束蒸镀与一般电阻加热蒸镀不同。电子束蒸镀是利用电子束传输的能量加热的。因其很高的热转换效率, 束流的大部分动能转化为热能, 能达到 2000°C 以上的高温, 足以使难熔的金属和陶瓷物料表面产生蒸汽流, 实现难熔材料的蒸汽在基片上凝聚成膜。

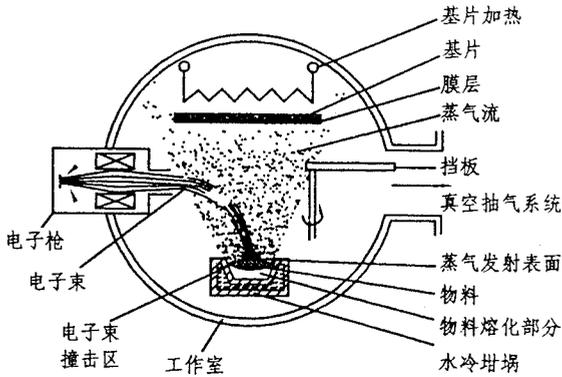


图 3-3-5 电子束蒸镀设备示意图

由于依靠电子束的能量加热物料,物料坩埚可采用水冷。这对于活泼材料,尤其是活泼的难熔材料是非常必要的。此外,用水冷坩埚可避免坩埚材料及其反应物成为镀膜的成分,能够获得纯度更高的镀膜。

与蒸发器配套工作的有监测和测量仪器,主要用于蒸发过程中的电子束参数控制,如对电子束的时间、和位置的控制,从而进一步达到对蒸发物料输出的能量、蒸发速率和蒸汽流施加影响与控制。就工业应用而言,目前已经制成了适于工业应用的高功率电子束蒸镀装置。广泛采用的功率为 $5 \sim 600\text{kW}$ 、蒸发速率 $100\text{g/h} \sim 100\text{kg/h}$ 的蒸发器,其参数范围已能满足工业生产的使用要求。

(二)电子束蒸发器

1. 常用蒸发器的工作原理

按工作需要不同电子束蒸发器有不同的运行方式,主要差异在于电极的形式不同和电子束是否受控而发生的偏转不同。几种主要不同运行方式的电子蒸发器原理见图 3-3-6。

图 3-3-6(a)是直线阴极和静电聚焦的蒸发器,是一种电子轰击加热的简单装置。这种蒸发器的特点是无完整的电子枪生成电子束,依靠加在阴极和坩埚上的加速电压引出电子流。而控制栅极与阴极电位相等,故能使电子流成为一定直径的束流射向设置在阴极附近的坩埚内的物料。

在具有控制栅极的阴极与坩埚之间安装辅助阳极,组成能独立生成电子束的电子枪。其优点是电子枪与坩埚之间存在一个无电场的区域。这样,可以使电子束的生成与物料蒸发隔离开来,该蒸发器称为轴向枪和静电聚焦蒸发器见图 3-3-6(c)。轴向电子枪蒸发器一般是电子束以垂直方向或以某一角度从上面直接射向蒸发物料。如果在轴

向枪上采用电磁透镜聚焦,其聚焦效果更好。

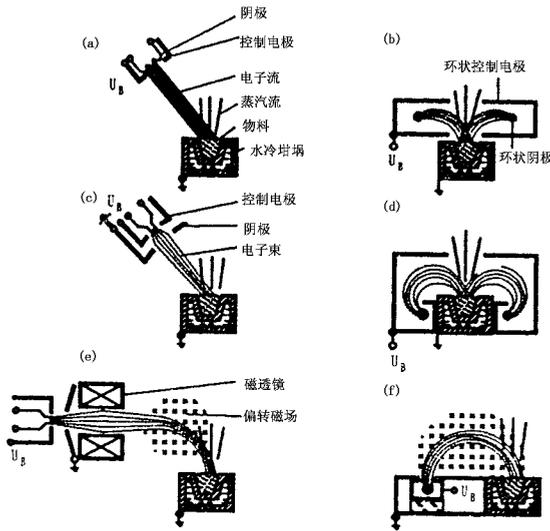


图 3-3-6 电子束蒸发器原理图

- (a)具有直线阴极和静电聚焦的蒸发器 (b)具有环状阴极和静电聚焦的蒸发器;
 (c)具有轴向枪和静电远聚焦的蒸发器 (d)具有环形阴极、静电聚焦和静电偏转的蒸发器;
 (e)具有轴向枪、磁聚焦和磁偏转 90°的蒸发器 (f)具有横向枪和磁偏转 180°的蒸发器

垂直或与垂直方向小角度安装的电子枪,直接射向蒸发物料,会造成枪体遮挡被镀试件和枪体被镀覆不良后果。为了避免这种情况发生,可采用水平安装的电子枪发射水平电子束,经过偏转磁场使之受控偏转射向物料,图 3-3-(e)为工作原理图。

图 3-3-(b)使用的是一种环状的阴极。环状阴极与物料坩埚相邻,控制电极是围绕坩埚的同心环。控制电极形状的选择应考虑阻止阴极上的蒸发物直接到达基片而污染镀层。由于蒸发器的高压部件易使阴极与坩埚之间击穿,形成辉光放电,且随蒸发速率和加速电的压增大,这种可能性也将增大。因此,在环形阴极蒸发器中物料附近的蒸汽压强(小于 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa)、加速电压(3~5kV)、极限功率(3kW)及蒸发速率都必须受到较大限制,这就决定了环形蒸发器的应用是相当局限的。图 3-3-(d)是环状蒸发器使用了特殊控制电极,可使电子束适当聚焦和偏转的一种方法。

2. 轴向枪蒸发器

轴向枪蒸发器在电子束蒸镀技术上应用广泛,它的功率范围较大,在 5~600kW 之间,标准功率高于 15kW。具有轴向枪、偏转磁场和分离坩埚组成的蒸发器称为组装式蒸发器。

对于轴向枪蒸发器,其电子枪与蒸发室之间的真空隔离显得十分重要。在高速率蒸发中,当电子枪功率大于 50kW 时,残余气体压强可能大于 10^{-1} Pa 或在电子枪前方形成高压的蒸汽云,为保证电子枪正常工作,必须进行真空隔离。组装式蒸发器便于采取隔离措施:在电子枪与坩埚之间设一气阻部件,或对电子枪体另设一套抽真空系统。图 3-3-7 是高功率轴向枪组合式蒸发器和磁偏转装置示意图。其电子枪的法兰连接到真空室上,坩埚和磁偏系统都装在真空室内。

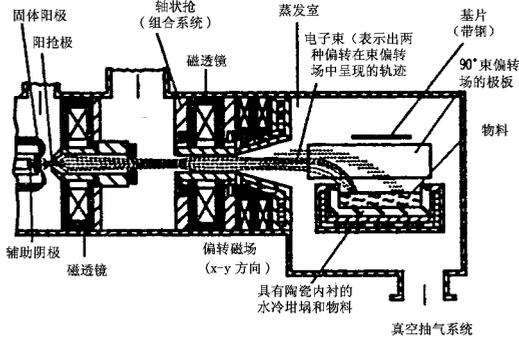


图 3-3-7 高功率轴向枪蒸发器

3. 横向枪(E 型枪)蒸发器

横向电子枪是将其电子束的产生、偏转控制系统与坩埚设计成一个整体,并保证电子束产生与蒸汽产生区域的隔离。这种蒸发器结构紧凑,具有良好的性能,但结构较复杂,功率也较小,目前工业用的标准枪蒸发器功率在 4~15kW 之间。表 3-3-1 为日本制的用于批量生产的一种横向枪蒸发器的有关资料。

表 3-3-1 批量表面处理电子束蒸发器的有关性能参数

蒸发器型式	EGL-35(日本真空技术株式会社)
加速电压	-4 ~ -10kV(DC)
最大发射电流	1000mA
最大输入功率	10kW
X 轴方向偏转	可
Y 轴方向偏转	可
阴极最大电流	0~10V, 35A(AC)
坩埚数	2
坩埚尺寸(mm)	Φ51 × Φ41 × 25H
坩埚容积(cc)	40
电子束偏转角	270°

蒸发器型式	EGL-35(日本真空技术株式会社)
有效蒸发角	90°
蒸镀速度(铝)	8kW时 16000Å/min
冷却水流量	10L/min
外形尺寸(mm)	156H×170W×240D
重量(kg)	18

E型电子枪由典型的直线阴极、加速阳极和控制栅极组成。控制电极与阴极等电位,具有对电子流收束作用,在加速阳极的作用下进而形成高速电子束。电子束产生装置是直线状的,所以形成的电子束是扁带状的(截面为窄长方形)。横向枪产生的电子束射到坩埚物料上是一个长方形聚焦斑点,其宽约1~5mm,长度取决于电子束的功率,如15kW时约为10~15mm。要使物料均匀地接受能量,必须施加束斑沿短轴方向的往复扫描的动态偏转磁场。偏转磁场的动态频率在50Hz~400Hz范围。

(三)坩埚

1. 坩埚材料的选择

坩埚是用来放置蒸镀物料的。电子束加热通过蒸发物料表面的能量传导和高能量密度的特征决定坩埚材料的选择和结构的设计。

坩埚材料的选择必须遵循下列原则:材料在高温条件下蒸发性很小,保持极低的蒸汽压,材料呈高温惰性,不与物料与室内气体发生化学反应。否则,不但会沾污物料和沉积物,还会降低坩埚使用寿命及蒸镀效益。

通常,使用的坩埚是水冷铜坩埚和在水冷铜坩埚内加陶瓷内衬的热坩埚,如图3-3-8。

2. 水冷铜坩埚

水冷铜坩埚是使用广泛的一种坩埚。由于水冷和铜的高导热性,在坩埚内壁与物料界面形成巨大的温度梯度,可在3000K~4000K高温条件下使用,也适用于加热、蒸发高活性材料。另外,这种坩埚可用于多种材料的蒸发,所以使用很广泛。在某些场合高的热传导损失会成为这种坩埚使用的限制条件。

3. 热坩埚

当因水冷坩埚高的热传导率导致的功率流失不能不加以考虑时或者在不改变电子束功率水平,而增大蒸发速率时,就需要对坩埚内壁加隔热作用的隔热层。这种坩埚即热坩埚。

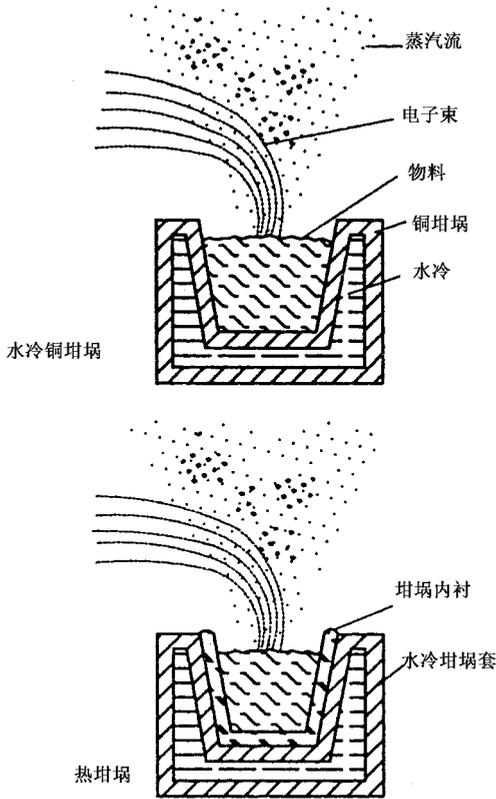


图 3-3-8 水冷铜坩埚和热坩埚

坩埚的热损失主要取决于内衬材料的导热性能。坩埚衬材除了具备隔热性能外,还应考虑高温耐热性、高温时的化学稳定性和热冲击的承受能力。常用材料有氧化铝基陶瓷,也有使用石墨、钛、氮化硼和二硼化物做小尺寸坩埚的衬材的。

4. 小面积蒸发器用的坩埚形式

大面积和直线式蒸发器大都使用长方形坩埚,以匹配于被蒸镀试片的形状。小面积蒸发器配置旋转对称坩埚,如图 3-3-9。

其中多腔装置可用一个蒸发器蒸发几种材料。

5. 无坩埚蒸发器。

在大金属锭上开出合适的小熔池,金属锭实际成为了坩埚。这种无坩埚蒸发器的优点是完全避免了坩埚不同材料对蒸发物料的污染,尤其适用于有附加扫描的电子束对物料照射蒸发的场合。

(四)送料

当蒸发速率很高或一个蒸镀周期内蒸发量很大时,就必须对运行时的坩埚内送料。

送料方式有：连续送料和间歇送料。送进的物料形状有丝状、棒状和颗粒状。图 3-3-10 为常见的送料原理图。

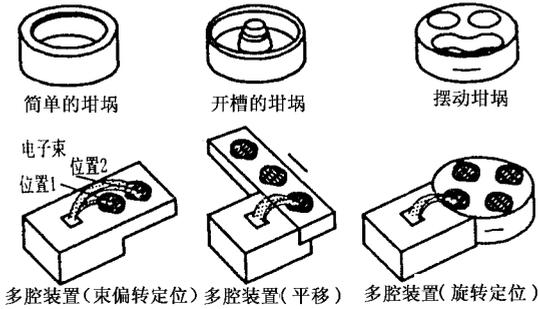


图 3-3-9 小面积蒸发器的几种典型坩埚

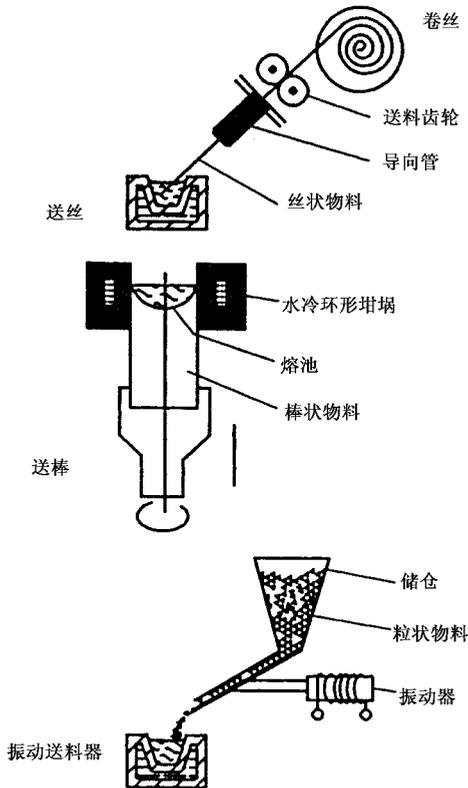


图 3-3-10 几种常见的送料原理图

(五) 蒸发过程及其控制

蒸发器内的蒸发速率与温度的关系可由下式推导：

$$a_v = 4.38 \times 10^{-4} p_s (M_D / T)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{其中材料的饱和气压 } p_s = K_1 \exp\left(\frac{-K_2}{T}\right)$$

$$a_v = \alpha (4.38 \times 10^{-4}) K_1 \left(\frac{M_D}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-K_2}{T}\right)$$

其中 a_v (g/cm²s)——蒸发速率；

α ——蒸发系数(理想时为 1)；

K_1 、 K_2 ——常数；

M_D ——蒸发物料分子量。

因蒸发速率与温度呈指数关系,显然蒸发速率随物料上的功率密度增加而增加。当给定功率 P 时,可通过调整蒸发器中的磁透镜聚焦,减小束斑直径提高功率密度。在最佳聚焦直径下蒸发速率随 P 而增加,直到蒸汽云形成的损失变得比较明显为止。除此之外,熔池表面的变形和飞溅也是限制 P 的因素。大多数材料出现飞溅的功率密度临界值为 $10^8 \sim 10^9$ W/m²,所以无论蒸发功率 P 在一定范围(3 ~ 600kW)内如何变化,蒸发使用的功率密度应选择在临界值附近。

坩埚内装料较少时,热损失较大,故坩埚装满时效率最高,蒸发速率最大。为了保证高而长期稳定的蒸发速率,必须利用送料机构将坩埚装满。热坩埚比水冷坩埚的热损失小得多,蒸发速率较高。

蒸发器性能通常用蒸发速率和在坩埚上方一定距离(通常是 250mm)的凝聚速率来表征。

人们为了获得稳定的蒸发速率,总是设法保持电子束功率的稳定。实际上电子束电流或功率是蒸发速率的控制变量。对高达 15kW 电子束蒸发器,一般根据石英监测器测量的凝聚速率进行蒸发速率控制。在要求长时间内维持蒸发速率和气流分布不发生变化,不仅要控制束电流,而且还要控制送料维持熔池液面的高度。

图 3-3-11 是石英监测系统的方框图。该装置可以按控制程序对所需的各种要求,进行自动蒸镀。但这种装置的传感器不能区分各种蒸发飞来的物质,寿命也很短,需频繁更换石英振子。

EIES(Electron Impact Emission Spectrometer)膜厚计可以克服上述传感器的缺点。它利用发光、分光传感器对电子束形成的蒸发物所特有的发光波长的信号强度进行测定来控制膜厚与蒸镀速度。由于它以较长的工作寿命对蒸镀进行控制,成为许多电子束蒸镀装置如分子射线晶体取向接长 MBE(分子束外延 MBE)的配套设备。

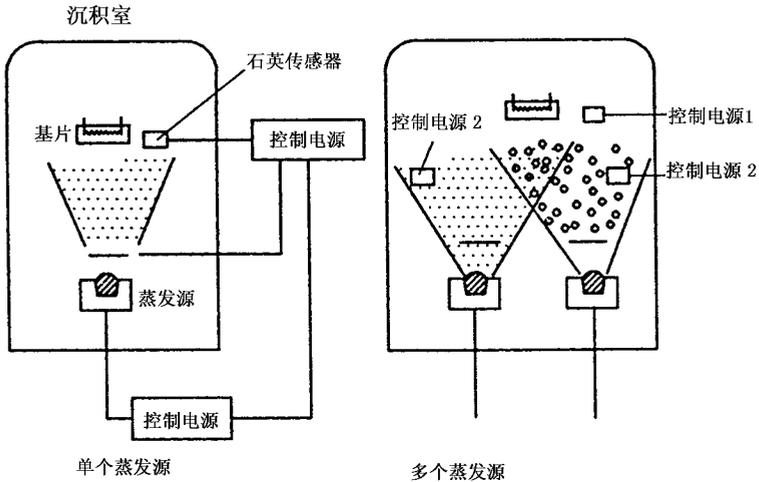


图 3-3-11 监测装置与蒸发源

(六) 高真空蒸镀技术

在目前的沉积膜技术领域内,历来常用的真空度仅在 10^{-5} Pa 以下,在该条件下生成的膜质是不完全、不纯净的。例如,当结晶形成成长、能动层的形成时,易出现不纯物的混杂等令人头疼的质量问题,这就需要进一步提高蒸镀的真空度,达 (10^{-7} Pa) 条件下成膜。要达到如此高真空,装置需在 200°C 条件下干燥,真空室的内部器件应选用工作时放出气体极少的材料制作,尤其对 MBE 装置,其材料的选择特别重要。当 Si 晶体取向接长成长、蒸汽压高的金属的蒸镀,常使用横向电子枪。

MBE 装置初始压力为 10^{-9} pa,工作时 10^{-7} Pa 真空下采用 E 型(横向)电子枪成膜。该装置成膜时不纯物原子的浓度在 Si 取向成长膜内可在 10^{15} 个/ cm^3 以下。该类 MBE 装置不仅仅单纯用于膜材料的结晶成长,也用于原子层级厚度控制的多层蒸镀膜的加工,被称为晶格制作装置。

(七) 电子束自动蒸镀装置

随着生产线上使用电子束蒸镀装置的增多,人们追求和研制生产率高、消耗少的自动蒸镀装置,ANELVA 制作的 EVC-1501 蒸镀装置即是其中之一。该装置可以根据设置好的条件,从排气到蒸镀完全实现自动控制,主要用于电子产品、光学薄膜及化合物半导体工程中。

二、等离子体辅助电子束蒸镀

(一) 离子镀

在工作压力较高(大于 0.1Pa)的一般蒸镀过程中,蒸发气体的输送由无阻碍状态向

散射状态转变,这会使大多数膜层的性能下降,尤其影响膜层与基体的附着力。实践证明,利用介质等离子体抵消这一消极作用时,可显示等离子体辅助技术的有益作用,这就是等离子干预。

1. 等离子体干预

一般的真空蒸镀设备能够满足生成等离子体所需的 $10^{-2} - 1\text{Pa}$ 压强,蒸汽和工作气体在等离子体中除了中性粒子外,均被激发电离。这些被电离的粒子和快速的中性粒子的冲击都可以活化被镀的基片表面,提高膜层的性能和扩大电子束蒸镀的应用范围。等离子干预镀膜的基本技术是离子镀和活化反应蒸镀。

2. 离子镀原理

电子束离子镀是一种等离子体辅助镀膜技术,它利用蒸汽、载气中的离子和快速中性粒子的能量作用改善镀膜工艺。在这些载能粒子的撞击下,基片表面及其沾污层、吸附层发生解吸和溅射,使基片表面产生界面缺陷和表面能量的升高,提高了表面温度和活性。

在离子镀中当增加了离子作用的凝聚能与无离子干预单纯蒸发时的凝聚能的比值称为能量系数 ϵ_1 ,它反映了膜层表面的活化程度。

$$\epsilon_1 = 6 \times 10^3 \frac{U_1 n_1}{T_v n_0}$$

式中 U_1 ——离子加速电压平均值;

T_v ——试片的绝对温度;

n_1/n_0 ——离子密度与蒸汽粒子密度的比值。

即使具有相近的 ϵ_1 值,离子镀效果也未必一样,图 3-3-12 表明不同离子能量范围的离子的作用。在离子镀中为了提高 ϵ_1 值,常采用离子化装置来提高 n_1/n_0 值,但随沉积物的形成,沉积物再溅射的增强和施加到基片上的热负荷的增大将成为 ϵ_1 提高的限制因素。离子镀成功与否的先决条件是在试片上凝聚速率高于再溅射速率。在某些条件下能量系数可用下式给出:

$$\epsilon_1 = U_1^{\frac{1}{2}} \frac{a_s}{a_k}$$

a_s ——再溅射速率;

a_k ——无离子干预蒸镀时的凝聚速率。

等离子体是在基片与蒸发器间施加数 kV 的负电压,而蒸发器接地,当引入 1Pa 压力的载气(氩)时,载气被施加的电压击穿,发生气体放电形成离子电流产生的。物料的蒸

气流与离子流同时奔向试片。

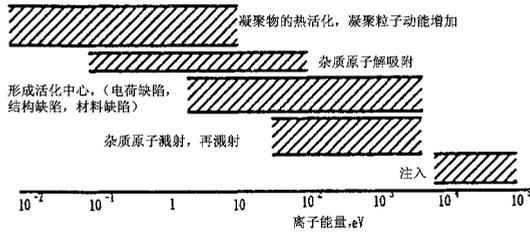


图 3-3-12 不同能量范围的主要离子作用

对于较小面积的基片,可以认为蒸汽流密度 n_0 和离子流 n_1 都是常数,不随时间变化,该条件下进行的离子镀是普通离子镀(IP),见图 3-3-13(a)。在工业镀膜机上,采用大面积基片,基片上的蒸汽流和离子电流都是时间的周期性函数,这种条件下的离子镀称为交变离子镀(AIP),其原理见图 3-3-13(b)。从图中可知,交变离子镀是将蒸汽作用区域与离子作用区域区分开来,基片相对于两个区域往复运动。

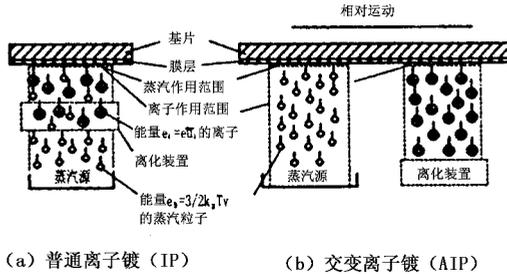


图 3-3-13 蒸汽流与离子流的作用原理

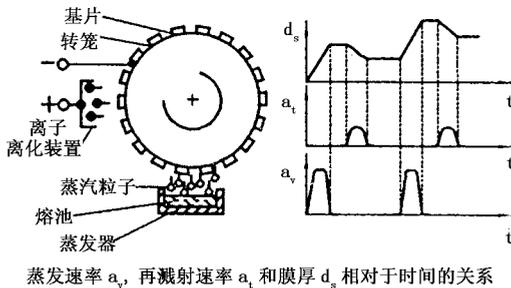


图 3-3-14 交变离子镀装置示意

基片的相对运动必须保证基片上每一点在一个周期内都通过蒸汽作用区和离子作用区各一次。交变离子镀设备如图 3-3-14。它是多试片旋转相对运动的示意。每个

工作周期内,基片经过蒸汽区时沉积一薄层膜,而通过离子作用区时沉积的膜层受到能量的激发和再溅射,当能量很高时,膜层有被除去一部分的可能。

交变离子镀的使用主要是为了提高离子镀在大面积基片上的施镀速率。如果在交变离子镀过程中每一周期形成的薄层厚度只有几个原子层,那么,镀层组织的均匀性和其它性能与普通离子镀极其相近,甚至相同。从这一点上可以说交变离子镀满足了普通离子镀的蒸汽流密度和离子电流为常量的条件,同时提高了电子束离子镀的沉积速率。

3. 离子镀设备

(1) 简单设备

利用照射物料的电子束对物料蒸汽流进行离子化。实际上,电子束蒸镀时,坩埚附近的物料蒸汽就不同程度地被离子化。在基片上施加数千伏的负电压,即可将离子加速使其射到基片上,而实现离子镀。

这种设备具有结构简单,真空度要求不高(可高于 10^{-2} Pa 的压力),但由于 $10 \sim 3000\text{eV}$ 的快速电子对蒸汽的离子化概率很小,造成基片上的离子电流密度相当低,致使离子镀的效果不佳,同时,因过低的离子电流密度所决定的低效率也不适于工业生产。

(2) 直流气体放电的离子镀设备

直流气体放电离子镀设备是应用最广泛的装置,它仍然是利用电子束蒸发器产生蒸汽流,在基片与蒸发器之间设置放电电极,采用直流气体放电,以获得载气和蒸汽离子,形成离子电流。这样,电子束离子化与放电电极形成的等离子体都成为电离子的来源,显然可以获得比较理想的离子电流,它是目前用得较广的一种设备。图 3-3-15 是在基片与蒸发器之间的辉光放电所组成的离子镀装置原理图。

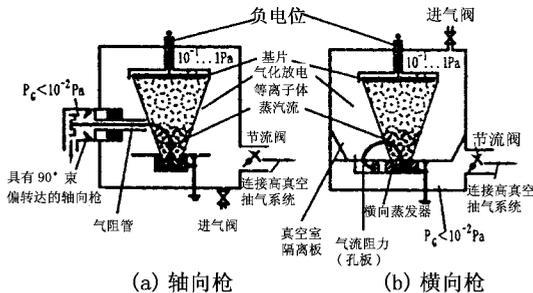


图 3-3-15 基片与蒸发器之间直流气体放电离子镀设备

直流气体放电离子镀设备因辉光放电的要求必须引入载气而保持一定的分气压 ($0.1 \sim 1\text{Pa}$)。故按电子枪与放电室正常工作的需要,它们之间必须形成气压差,这种压差大约在 $1:100$ 左右。为保证该压差,在轴向枪、横向枪工作室与蒸发器之间分别设有

气阻管和隔离板,如图 3-3-15 所示。

(3) 独立离子源装置

在电子束蒸发器以外,另设产生离子束的离子源,并将基片对准离子流,这样可以将蒸汽流与离子电流的控制分开来进行。这种设备中产生离子束的装置是相当昂贵的,因此目前仅限于研究工作中使用。

(4) 提高离子电流密度的其它方法

选择电子束的离子镀设备最重要的指标是工作时试片前的离子密度 n_1 与蒸汽粒子密度 n_0 的比值 n_1/n_0 以及能量激活与蒸发器固有蒸发速率相匹配的程度。

使用射频放电也可以使蒸汽和载气电离,提高离子电流密度。该方法可用于非导电材料的离子镀。

使用非自持放电,如辅助热阴极放电也能使离子电流密度增加;用磁控原理运行的环行间隙放电装置作为离子化源,可使离子电流密度超过 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

4. 离子镀过程和膜层性能

从离子镀的过程与原理可知,离子镀比单纯蒸发的凝聚要复杂得多。离子镀影响基片上的膜材的成核、生长及结合机理。它可以改变膜层的形态、膜层的取向和结构、化学比和表面形貌。

(1) 镀层结合力的提高

粒子对基片表面的溅射,除了除去吸附层以外,还可以形成膜层材料与试片材料所组成的混合界面。混合界面有促进两种材料之间的扩散以及溅射的活化效应使界面结合能得到提高,使离子膜层与基体具有良好的结合。即使对于某些在单纯蒸镀中结合不良的镀层与基体材料,用离子镀后也可以具有良好的结合。离子镀层良好的结合力尤其对于厚的膜层(1~10mm)具有十分重要的意义。

(2) 膜层纯度的提高

在离子镀膜层凝聚的过程中,离子的轰击产生原位清洗作用可使沉积物的纯度得到提高。

(3) 可使膜层结构中的晶粒细化。

离子镀中的再溅射和基片表面气体解吸,不但可提高成核密度细化晶粒得到细致的膜结构,而且可以影响膜的生长过程,如改变结晶取向,变柱状生长为各向同性或等轴生长。

(4) 可降低基片对温度要求的敏感性和提高膜层的致密度

离子镀的能量的活化作用使有效凝聚温度高于基片温度,可避免某些对温度敏感的

基片材料在施镀难熔材料时,对基片温度提出过高的要求。离子镀过程中由于电场分布的缘故,在基片的尖端、边缘处引起气体散射和选择性的再溅射,从而改善膜的覆盖性能和降低膜的孔隙率。

(5)离子镀可改善膜层的其它性能,如密度、电导率、强度、硬度、耐磨性和耐蚀性能等。

离子镀因散射和再溅射使凝聚速率和材料的利用率有所降低,是该技术在工业应用中的缺点。

(二)活性反应蒸镀

活性反应蒸镀与离子镀的环境基本相同,其特别之处在于工作室除了蒸气外,还必须输入反应气体,并要对蒸汽和参与反应的气体进行活化,促使它们的反应形成化合物凝聚膜层。

1. 反应原理及过程

反应蒸汽来自电子束对物料的照射,而反应的气体经过专门的通道引入,蒸汽、反应气体只充满在试片与蒸发器之间,等离子激活反应也在该区域进行。激活后的化合反应一般在基片表面上发生,当工作压强很高时,也可能有部分反应发生在等离子体内。低能电子($10 \sim 100\text{eV}$),对反应气体的激活和离子化,表现出较大的作用截面,比较有效。早期用电子束装置进行离子镀的设想是利用一次电子的高能束照射在熔池表面使之产生二次电子,通过一个环形电极使二次电子加速。依靠加速电子产生等离子,从而使反应物活化。这类活性反应蒸镀装置的原理见图 3-3-16。

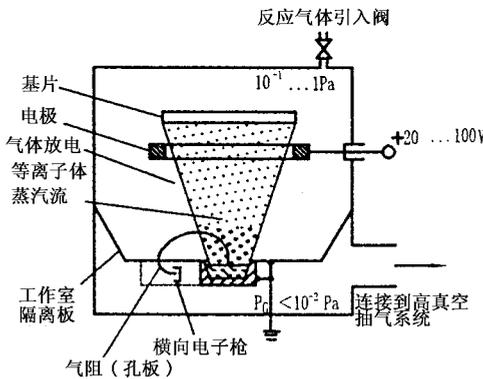


图 3-3-16 具有横向电子枪和环形电极的等离子体活化反应沉积设备

2. 活性反应蒸镀的改进

根据与直流气体放电离子镀的相同原理,在基片上施加偏压得到等离子体以激活反

应物。基片的偏压可吸出等离子体中的离子到达基片,进行化学反应成膜。这种活性反应蒸镀过程与离子镀几乎相同。

为了提高活性反应和化合物的沉积速率,在蒸汽传播的空间内放置一个射频线圈,引入射频放电或用辅助热阴极进行非自持直流放电,可以增加等离子体的密度,从而增加活化速率,提高化合物凝聚速率。

3. 应用

活性反应蒸镀是为了沉积所需的化合物,最简单的应用例子是沉积耐磨性强的 TiN 膜,所用的反应物是来自坩埚钛金属蒸汽和充满在蒸发器与基片间的反应气体 N_2 。二者经过等离子体活化在基片表面形成 TiN 化合物膜。

三、电子束辅助蒸镀的工业应用

(一)用于卷材的电子束蒸发镀膜

目前,用传统的镀覆技术很难在大气氛围中进行薄铝膜的镀覆,尤其没有办法在对不能承受高温的有机材料上进行铝材镀膜。而用电子束蒸发方法在塑料膜和纸质卷材上镀覆铝膜技术却已经比较成熟,在工业镀膜生产中采用电子束直线状蒸发源能保证整个卷带宽度上沉积出所需的厚度均匀的膜层。图 3-3-17 是具有直线蒸发源卷桶式蒸镀铝设备。该设备使用的有关参数为:在宽 1m 卷带上镀 50nm 厚的铝膜时,采用隔热坩埚,蒸发器所需的功率 65kW,比功耗为 8kWh/kg,蒸发速率 5kg/h,带速为 10m/s,蒸汽利用率 60%。

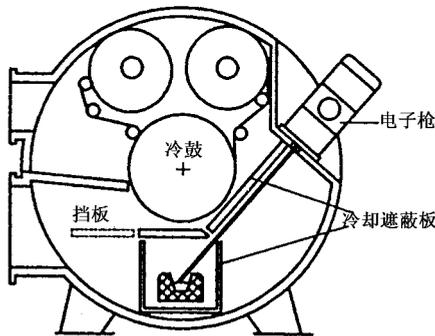


图 3-3-17 具有直线蒸发源的卷桶式电子束镀膜设备

电子束蒸镀技术在沉积其它材料的方面也相继得到应用,如用该方法在高分子膜上镀钴和钴合金等磁性材料制成用途极其广泛的信息薄膜磁带。

(二)在金属带材上的电子束镀膜

电子束蒸镀能够代替传统的镀覆技术为金属带镀制薄膜。电子束镀膜技术的优点是很突出的:1)能得到 $1\sim 10\mu\text{m}$ 厚的薄膜;2)能耗明显比电镀小;3)适用的镀层材料的种类是非常广泛的;4)与其它镀膜技术有更好的环境相容性。

由于铝材的易氧化及其氧化物的难熔的特点决定了用传统的湿式电镀技术无法在钢带上覆盖铝层形成镀铝钢带,而用电子束蒸镀技术却可顺利地实现这种铝材的镀覆。在包装工业的应用上,镀铝带钢优于普通电镀生产镀锡板材—马口铁,主要优势为:能量消耗低。其次,钢带的镀铝层是阴极性保护层具有较高的抗氧化、抗腐蚀能力。

带钢电子束镀膜大都采用大面积镀膜设备。带钢镀膜是使带钢以最近的距离($< 300\text{mm}$)越过一个大面积的坩埚来进行的。坩埚沿带钢运动方向的尺寸约 500mm ,另一方向尺寸与钢带宽相当。坩埚是由按照程序偏转电子束来加热的。

第四节 电子束改性层

一、电子束相变硬化

电子束相变硬化技术本质上是利用电子束的能量进行表面淬火硬化的技术。

电子束表面淬火是以电子束为能源的热处理,硬化深度可达 $0.3\sim 0.8\text{mm}$ 。电子束热源具有能量高度集中和高速、高精度控制的优点。利用这些优点可以很方便地对工件的淬火面的形状和位置进行精密控制,获得高质量的硬化表面。这是传统淬火技术所不具备的优势。

(一)电子束淬火方法

电子束淬火过程比较简单。在需要硬化的工件部位,以适当强度的电子束对其进行照射,使该部位加热到固态相变温度以上,并马上停止照射冷却,淬火过程即告完成。

工件被电子束照射的表面被迅速加热,瞬间达到奥氏体相变温度。由于快速加热,电子束斑周围仍然保持原有的低温,当电子束照射停止后,被加热处的热量迅速向周围低温处传导,致使急剧冷却。这种冷却是依靠物体本身进行的,被称为自身冷却。由于电子束淬火的自身冷却速度比临界冷却速度要快得多,在束斑照射处发生马氏体相变而被硬化。

电子束相变硬化仅仅发生在束斑加热的很小的表面上,要获得较大面积的硬化面,必须在电子束照射的同时,使工件或电子束移动扫描。在这种情况下,要保证快的自身冷却速度,在工件表面必须间夹残留的不被辐照的部分。

国内外用于工业生产的电子束淬火技术及其设备已经比较成熟,表 3-3-2 列出的是一种计算机控制的电子束热处理设备的有关参数,这些参数及其相互匹配关系可供参考。该设备为了防止 X 射线的辐射,采用 60kV 以下的加速电压。

表 3-3-2 15kW 计算机控制电子束处理机

型 式		KCV-BD-4
加工种类		热处理
电 子 枪	最大电子束输出功率 最大加速电压 最大电子束电流 真空压力 电子束方向	15kW 60kV 250mA $1.3 \times 10^{-1} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Pa 下或横向
加 工 室	内部尺寸(mm) 工作台直径 工作台转速 工作台分度 工作台数 真空压力	宽 230 × 进深 230 × 高 240 200mm 2 ~ 30r/min 360°任意 4 个 $1.3 \times 10^{-1} - 1.3$ Pa
控制方式		计算机
循环周期		30s
占地面积(mm)		3600 × 4250

(二)电子束断面形状和能量密度的控制

电子束淬火的平均能量密度大约为 $10^3 \sim 10^5$ W/cm²,但随中心与周边或被淬火的表面形态不同,其加热和冷却状态有较大差异。即使选用同样的能量密度的电子束对不同形态的工件表面照射,得到的硬化层深度也不可能相同。然而,通过对电子束的控制,可以让宏观的能量密度分布和电子束断面形状进行等效的任意变化,以获得在复杂形状部分所希望的硬化层深度的分布。这也是电子束相变硬化的主要特点。

电子束能量分布和断面形状变化是依靠电磁线圈使之偏转来实现的,只需调节电磁线圈的电流强度,就能方便地、高速、高精度地控制电子束偏转量。如果将电子束偏转周期性地 X、Y 方向驱动,按照利萨如图形的原理,可形成如图 3-3-18 的各种偏转扫描

的图案。由于偏转移动速度大大高于热传导速度,在这种条件下观察电子束热源,与其看成点状电子束在快速扫描,倒不如把扫描形成的图案看成是能量密度分布和断面形状相当的一束宏观的粗大束径的电子束照射的结果。改变偏转扫描图案的程序,宏观束斑的能量密度和断面形状随之变化。这是一种模拟式(连续)的偏转扫描。这种方法有两个缺点,即在扫描线折点和交叉处,易形成软化区,对形状复杂的零件常常出现温度分布不均和各点传热速度不等而造成硬化程度的不均匀。除此方法以外,还有一种可以避免上述不足之处的方法,即通过用计算机控制电子束停留时间(范围在 $20\mu\text{s} \sim 100\mu\text{s}$ 连续可调)和间隔时间,在扫描轨迹上形成有一定间隔的照射停留点来实现,这种扫描称为数字式(离散)的偏转扫描。在扫描过程中,停留点将组成一个给定图案的点阵,点数在 $50 \sim 500/\text{cm}^2$ 范围内,往复扫描频率约 $50 \sim 300\text{Hz}$ 。只要控制点束斑的停留时间、停留间隔时间和速流强度,同样可以调节宏观束斑的能量密度分布,如图 3-3-19 所示。

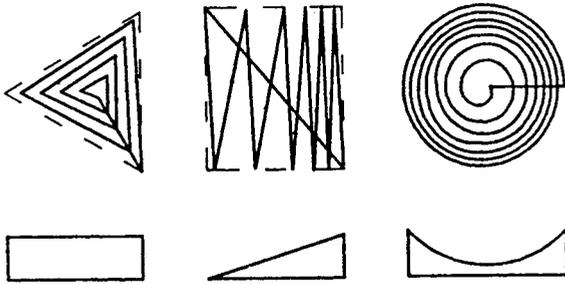


图 3-3-18 偏转振动图案与宏观束斑断面能量分布

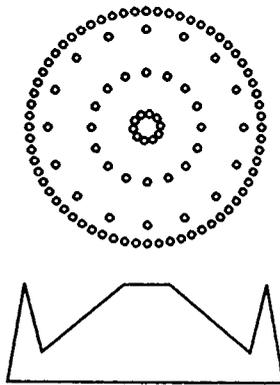


图 3-3-19 电子束斑的配置和宏观束斑断面的能量密度分布

(三) 电子束淬火的其它特点

1. 电子束在大气中与组成大气的各种分子碰撞会急剧衰减,因此该技术一般在真空

条件下使用。也有利用喷嘴将电子束引入大气氛围进行加工的电子束装置,但这种装置极为特殊、罕见。所以电子束淬火实际上是一种真空热处理,得到的是氧化、氮化等污染物极少的清洁、光泽的表面。另一方面,电子束淬火也存在需要一套抽真空设备与安排抽真空的过程,对大于真空室体积的工件无法处理以及处理成本较高等问题。随着真空技术的进步,这些问题将逐渐被解决淡化。

2. 电子束淬火是自身冷却,不适用于零件的整体淬火,而用于需要硬化的局部性的表面淬火是非常有效的。与整体淬火相比,电子束淬火可以提高零件的韧性,变形小,因此可减少甚至不必进行后加工。另外,淬火部分产生压缩的残留应力有利于疲劳强度的提高。

3. 电子束淬火所需时间是秒数量级以下的,过程非常短,故奥氏体晶粒长大受到强烈的抑制而获得超细晶粒组织,达到很高的表面硬度。电子束淬火前只需对零件表面作清洁的前处理,无需后处理。另外,与传统的批量零件淬火处理不同,可以将电子束淬火成为机械加工线上的一道工序。

4. 电子束生成的效率很高,金属表面对其吸收率也很高,电热转换效率达 90%,大大优于激光的 10% 的转换效率,是一种能量效率很高,节约能源的淬火方法。

(四) 电子束淬火使用时应注意的问题

1. 电子束淬火前材料状况

如果材料在热处理时奥氏体化过程中碳的扩散不充分,就会出现碳的不均匀聚集。因冷却后材料的硬度深受碳浓度的影响,所以材料各处的硬度会有很大的离散性。由于电子束淬火处理速度很快,奥氏体化温度停留时间很短,要取得均一的淬火组织,只有设法缩短碳的扩散距离,所采取的措施是对淬火前材料的组织进行细化。

不仅在硬度方面,在硬化深度方面也受到处理前材料状况的显著的影响。例如,对进行过等温淬火一回火、淬火一回火、退火处理的 SCM 铬钼钢材料分别作同样条件的电子束淬火处理,分别测定淬火硬度为 H_v600 所在的深度,其中等温淬火一回火材料深度最大,其次是淬火一回火,最浅的是退火处理材料。

2. 设计零部件时应充分考虑电子束淬火的需要

传统的零部件是在传统的淬火法的基础上,以使用功能为目的所进行的设计。这种只考虑使用要求的设计,可以设计出很多结构形状合适的零部件。然而如果从电子束淬火的要求重新认识评价零部件的设计,往往要将传统功能性最适合的形状变为对电子束淬火工艺最合适的结构与形状设计,为了使零件设计适合电子束淬火处理的要求并取得成功,常常对便于制造的整体零部件设计改为分割易于淬火处理的组件设计。

(五) 电子束淬火的用例

如图 3-3-20 是狄塞尔柴油机汽门凸轮机构位于挺杆套筒底部的球型座。对球型座需要进行淬火硬化,但要避免在很近的一个小孔的周围形成硬化层。拟采取对电子束进行巧妙控制,获得所要求部位的淬火硬化层。

加工处理条件和结果见表 3-3-3。

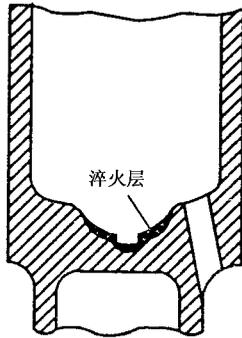


图 3-3-20 电子束表面硬化的实例图

表 3-3-3 处理条件

项目	条件与结果
淬火材料	易切削钢
淬火时间	0.9s
淬火周期	5.5s
淬火硬度	HRC50

二、电子束熔凝处理

(一) 电子束熔凝处理的特点

电子束熔凝原理与激光熔凝相似。以电子束对材料表面进行照射,使之局部熔融,然后依靠自身冷却让熔融材料急冷,获得这一部分材料组织的变化以满足性能需要。电子束熔凝过程与电子束相变硬化类似,只是输出功率密度稍高约 $10^4 \sim 10^7 \text{ W/cm}^2$,以保证表层局部熔融所需的能量。电子束主要是在真空环境中使用,仅有少数电子束焊接机有可能在大气氛围中工作。熔凝处理的电子束设备的功率比激光处理机高,可达 100kW。另外,电子束和激光束不同,被吸收率不随材料不同而变化,因此不必考虑材料性质对吸收率的影响。电子束熔凝处理(包括熔覆和合金化)设备与相变硬化处理设备基本相同,只是电子束加速电压稍高。

(二) 熔凝处理的组织变化

1. 组织的精细化

对被处理的材料表面不附加任何其它物质,进行电子束照射,使其表层熔融后,立即停止照射。这样一来,因热传导熔融层的温度急速下降,冷却速度达 10^6 °C/s。短暂的高温过程和急剧的冷却速度,导致结晶晶粒来不及长大,使得冷却后的组织精细化。其结果是获得表面硬度、耐磨性以及耐腐蚀性的提高。

电子束熔融具有提高硬度的功效是在电子束焊接过程中被发现的。电子束表面改性正是利用了这个积极有效的特性,研制出相应的技术和方法。图 3-3-21 所示的是退火工具钢经过电子束熔凝处理后硬度的提高随材料移动速度变化实验结果。

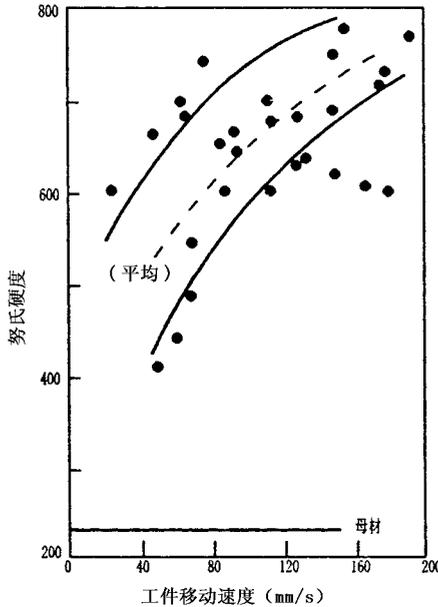


图 3-3-21 工件移动(相对扫描速度)与表面显微硬度的关系

试验条件:被处理试件材料(主要成分:0.9% C, 1.6% Mn, 0.25% Si)工具钢,退火,硬度:努氏 230;

电子束功率:400W

扫描方式:工件移动,电子束固定,相对扫描速度 40mm/s ~ 200mm/s。

在同一种相对扫描速度下,处理后的试件表面各处硬度值较离散,所以取其平均硬度作为名义硬度,由图中虚线表示。它随移动速度增加而增加。这是由于当相对扫描速度提高,熔融区的高温停留时间进一步缩短,冷却速度有所提高,使组织细化、硬度提高的作用更加明显的缘故。

关于摩擦学性能试验,采用相对扫描速度在 200mm/s 以上的电子束熔凝处理的、未经处理的及经过传统方法淬火的上述工具钢试件进行摩擦磨损对比试验。其结果见表 3-3-4。表中显示,经过电子束熔凝处理的试件的耐磨性比未处理的退火件提高近一倍,比传统淬火处理的试件提高 30%。据认为可能是电子束熔融处理形成了表面极细微的耐磨的马氏体组织。

表 3-3-4 摩擦试验结果

材料状态	努氏硬度	摩擦系数	磨损率(mm/m)	相对磨损
退火	230	0.50	1.6×10^{-4}	1
传统淬火	730	0.74	1.1×10^{-4}	0.69
电子束熔凝	800	0.90	0.82×10^{-4}	0.51

电子束熔凝处理后的工具钢试件在硼酸盐溶液(PH8)中进行电化腐蚀测试,发现通过的腐蚀电流减少到未处理的同种材料的 1/10,显然耐蚀性能得到大大提高。

2. 非晶化和晶体化

激光能量提高到 $10^7 \sim 10^8 \text{ W/cm}^2$ 进行熔凝,对某些材料可以获得表面非晶态结构。关于激光熔凝非晶化过程,可参阅激光表面合金化方面的内容。

电子束辐照与激光辐照熔凝的差异,仅在于最小熔化层的厚度不同,前者辐照时,熔化层厚度相对较大,至少几微米厚。电子束熔凝的冷却阶段的温度分布与激光辐照相似,但加热阶段差异很大。电子束能量沉积范围较大,约 1/2 电子作用区几乎同时熔化。液相温度较激光辐照时低,温度梯度较小。

非晶化组织的生成,除了具备能量条件外,快速的冷却速度是决定的因素。只有当快速冷却达到材料的非晶化临界速度之上,避开材料的 TTT 曲线才可能实现非晶化。

电子束熔凝最大能量密度与激光非晶化熔凝的能量密度相近,考虑到其热转换效率很高,已具备熔凝非晶化的最大能量条件。但如上所述电子束熔凝的熔池较大、熔池温度相对较低,温度梯度小,这些都不利于形成很高的冷却速度及非晶化组织的生成。又因为电子束处理是在真空中进行,加快冷却速度的措施受到限制,因此选择适合的电子束参数就显得十分重要。电子束参数选择,主要是对束斑的大小及其能量密度,扫描速度或脉冲照射时间的正确选用,以得到所需的急冷速度。另外,被熔凝处理的材料的热性能和本身非晶化条件的苛刻程度,对非晶化的成功与否有决定的意义,所以非晶化只能对某些材料才具有可能性。

对镍金属进行电子束熔凝处理可获得非晶化表面组织。当电子束照射能量输入 $10^{-2} \text{ J} \sim 1 \text{ J/cm}^2$,使熔化厚度为 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mm}$ 时,冷却速度高达 $5 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 。在该条件下

表层由晶态转变为非晶态,具有液态特有的微观均匀性。

在半导体材料器件生产中,常采用离子注入硅片的方法控制成分,离子注入后会出现硅片结晶排序被打乱的现象,利用电子束照射能重新再结晶成为有序排列。用 CVD 技术在绝缘膜层上形成非晶态的硅,有必要将其晶体化,于是可以利用电子束加热熔融、冷却及再结晶形成晶体。

三、电子束合金化及熔覆

电子束合金化及熔覆是在工件表面上添加其它材料,使之熔融形成与基件材料的合金或添加材料的覆盖层。电子束合金化及熔覆和激光合金化及熔覆在原理和方法上基本相同。关于这方面的论述在本书有关章节中已有详细的说明。

电子束合金化及熔覆技术与激光相应技术的最大不同点是前者必须在真空中实施,因此受到的限制和不利之处较多,应用范围也没有后者广。尤其对真空室内的基材上提供合金化或熔覆材料就比较困难。尽管如此,电子束合金化及熔覆仍取得了成功。与激光合金化及熔覆技术相似,通过控制基体材料上的添加材料的量和电子束的工作参数,可以得到的到基材上的合金化层或者添加材料的熔覆表面层。

下面是实验研究的例子。在金属基材 Nb 的表面涂敷 $Ni_{60}Nb_{40}$ 材料,用 60μ 束斑直径电子束进行扫描照射,在表面形成非晶化合金层。这种表面合金层硬度测试的结果如图 3-3-22。在非晶化层以深处硬度急剧下降。

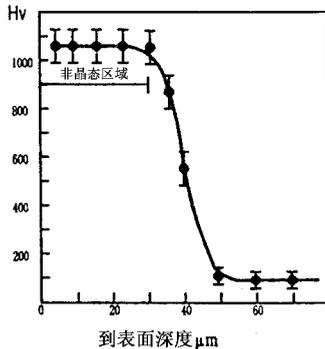


图 3-3-22 非晶态合金化层的硬度分布

实用例子是应用于狄塞尔柴油机的铝合金(含 Si12—20%)活塞上,用该合金化技术处理可提高活塞寿命 50% ~ 100%。

以上熔融处理都会给被处理表面带来不同程度的表面不平度,有时要考虑处理后的整平加工。

四、电子束树脂硬化

电子束对 A 阶树脂照射可使之进一步聚合,以提高它的耐热性和抗蚀性,对相应的涂料、涂膜可使之硬化成为 C 阶树脂。电子束照射树脂聚合硬化的工作条件是在大气气氛中进行的,需要将真空电子枪发射的电子束引入到大气中。为了避免电子束进入大气,衰减过快,需要将加速电压提高到 300 ~ 3000V。电子束从真空引入大气,要在真空和大气之间设置隔绝层—金属箔窗,装置原理见图 3-3-23。金属箔必须能让电子束穿过而能量损失要小,其次抗拉强度和热稳定性要好。常用厚度 25μ 的铝合金和钛合金作为金属箔透过窗材料。

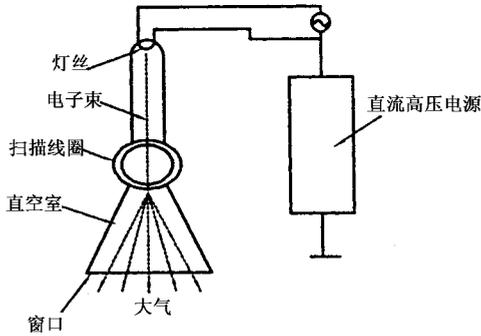


图 3-3-23 电子束引入大气照射原理图

五、其它用例

电子束表面改性首先用于汽车制造业和航空航天工业方面,表 3-3-5 是几种典型的应用实例和效果。

表 3-3-5 其它用例

改性类型	被处理材	主要工艺参数	处理后获得的效果
表面相变硬化	铸铁	功率 2kW (温度 1000 ~ 1050℃) 冷却速度 > 2200℃/s	硬化层深度为 0.6mm,表面絮状石墨扩散到奥氏体中,获得细粒状的石墨包围的变形马氏体
	高、中碳钢	功率 3.2kW,冷却速度 3000℃/s ~ 5000℃/s	获的隐针马氏体组织,T7 钢表面表面硬度为 HRC66,45 钢表面硬度为 HRC62
熔覆与合金化	碳钢与模具钢	表面预涂覆 WC	可获得 Fe-WC 等合金层表面硬度达 1000HV

第三篇 表面热处理新工艺、新技术

改性类型	被处理材	主要工艺参数	处理后获得的效果
汽车离合器 凸轮改性	SAE5060(美国 结构钢)	4kW 六工位电子束设备,每次 处理3件 耗时42秒	硬化层深度1.5mm 硬度HRC58
薄形三爪弹 簧片改性	碳素弹簧钢 C 0.7%	功率1.5kW,扫描频率50Hz, 加热时间0.5s	表面硬度800Hv

第四章 激光表面热处理新技术

第一节 激光相变硬化

激光表面热处理是传统热处理技术的发展和补充。虽然目前激光热处理在热处理行业的总产值中所占比重还不小,但许多科研成果和应用实例表明,激光热处理可以解决某些其他热处理难以实现的技术目标。它是高效、清洁、便于自动控制的区域热处理。

20世纪70年代初期,激光相变硬化开始成为一个极为活跃的研究领域。材料科学工作者开始利用激光辐照与金属表面相互作用所产生的热效应与力学效应,使材料表面达到局部强化。

激光相变硬化就是以激光作为热源的淬火。这种淬火是利用激光的高能量密度和高方向性,使光束集中在一个很小的面积内,可以形成高达 1 MW/cm^2 的功率密度,比阳光聚焦后的功率密度高1000倍。当聚焦的激光束扫射到材料表面时,一部分被反射掉,一部分被材料表面所吸收,由自由电子传递给晶格,变成热能,在材料表面产生极高的温度,造成一个有限的温度场,使材料表面层发生相变。激光束离开材料表面后,热量迅速向内部传递,形成极大的冷却速度。金属在快冷之下发生马氏体转变,使表面硬化。

激光相变硬化如同传统的表面硬化技术一样,原理都是使构件表层获得淬硬的马氏体组织。但激光相变硬化以其独特的优势,诸如输入材料能量精确可控,硬化后变形极小,以及可以对局部区域进行选择硬化等迅速取得了广泛应用。

运用红宝石激光可以硬化OHNS钢,使热影响区的组织从珠光体转变为马氏体组

织。AISI 1045、AISI 1020 钢经 1700W 的 CO_2 激光处理后,可以获得满意的比硬度。AISI 1020 钢的表面硬度可达 500HV, AISI 1045 钢的硬化深度可达 1mm 且硬度达到 700HV。运用 YAG 激光能够硬化碳的质量分数为 0.18% ~ 0.45% 的钢,在不涂吸收剂的情况下,仍能使所有钢铁发生马氏体转变,表面硬度随碳质量分数增加而增加。在激光功率为 1kW、扫描速率为 1mm/s 时,最大硬化深度可达 1mm。YAG 激光可精确硬化钢铁材料,硬化层的深度会受到辅助气体及其流址的影响。通过快速调制 CO_2 激光可以提高激光硬化效率,采用闭环控制,在监测试件表面温度的同时,精确调整激光的功率输出。另外,采用高能 CO 激光和固体激光器,不必对处理材料表面进行增吸处理也可提高激光硬化效率。

激光表面相变硬化的规律可以从理论模型加以预测。二维和三维传热模型的计算机程序可以预测不同厚度的钢铁材料的激光硬化结果。对激光硬化后材料的力学性能也可以预测,建立了相变温度、相变产物以及相变后的力学性能预测的数学模型。非线性热传导方程常采用有限元法求解。研究激光的入射角、光束的极化和材料的表面折射率对激光硬化时吸收情况的影响,有利于指导激光相变硬化技术的广泛工业应用。

第二节 激光重熔快速凝固

激光重熔和熔覆都是利用高能密度的激光束所产生的快速熔凝过程,在材料表面形成与基体相互熔和的、具有相同或不同成分与性能的改性层。它们的差异在于:激光重熔中材料表面完全熔化,撤去激光后发生自淬火获得改性层;而激光熔覆则是覆层材料完全熔化,基体材料熔化层很薄,对覆层成分影响不大,实现冶金结合的熔覆层。

激光表面重熔制备微晶改性层可以提高材料表面耐磨性和疲劳抗力。各种结构材料在使用过程中均发生磨损,腐蚀和疲劳这三种基本形式的失效破坏,三者均起始于表面,因此,材料的表面性能如何是至关重要的。同时,为适应材料使用环境日益恶劣的情况,提高材料表面性能是工程各界普遍关注的问题。一般地,解决这个问题有两个途径:一是开发新材料,二是对现有传统的低廉材料实施表面改性。前者消耗高,周期长,见效慢;后者消耗少,周期短,见效快,是提高现有材料使用性能的一步到位的有效途径。这两种途径各有其优势,把二者的优势结合起来,最大限度地发挥材料的使用潜力是摆在工程技术人员面前的重要课题。微晶材料是使用性能优异的新材料,激光表面改性技术

是一高新技术。利用激光表面改性高新技术的优势在现有廉价材料表面获得微晶从而大大提高材料的使用性能,具有很好的应用前景。

获得表面微晶并使材料疲劳性能提高的技术关键有两个:一是如何在廉价材料表面获得微晶,二是如何使材料的疲劳性能提高。对于第一个问题,可从理论和实验两个方面对获得微晶的工艺条件进行全面的分析研究。据体能量密度的概念,通过传热理论分析可以建立获得表面微晶的工艺范围。在激光表面微晶化处理时,由于自激冷造成的过冷度很大,导致形核速率 N 和长大速率 G 都很大,但 N 的增长大于 G 的增长,使 G/N 值很小,所以形成了细小的微晶结构。合金在快速凝固中,会导致溶质陷阱与无扩散结晶。即由于凝固速度的提高,可以提高化学均匀性,减小偏析。

在快速冷却条件下,实验用 40Cr 钢获得的马氏体形态主要为针片状,其亚结构为孪晶。这种形貌的获得除了受含碳量的影响外,更重要的是由于高的冷却速度所致,这也反映出快速冷却能使孪晶马氏体所占比例增多的共同特点。在快速冷却过程中,巨大的热应力和组织应力造成很大的内应力,使得马氏体转变以孪晶形式形成。同时,为了协调局部应变,亦可在局部区域以孪晶形式形成。

由于激光表面微晶化处理使晶粒明显细化,使奥氏体的强度大幅度提高,因而马氏体切变阻力增大,使 M_s 降低。又由于自激冷所特有的温度梯度导致马氏体以分层形式形成,即内层的未熔化层先达到相变温度,首先发生伴随体积膨胀的马氏体转变,使外部的奥氏体在 M_d 点以下的温度发生塑变导致随后发生的马氏体相变困难,致使这类钢在淬火冷至室温的组织中将存在较多的残余奥氏体。

获得表面微晶后,连续搭接大面积强化的构想可保证提高局部弱区的疲劳抗力。此构想的关键是搭接比。搭接比过大会导致回火,过小易发生露白,都不能达到提高抗疲劳性能的目的。以疲劳寿命为目标函数,运用正交设计可以优化出合理的包括搭接比在内的工艺参数,使疲劳寿命显著提高。以 95% 的置信度,表面微晶化试样的中值疲劳寿命是未处理试样中值疲劳寿命的 4.45 ~ 14.54 倍。激光表面微晶化处理可以大幅度提高材料的抗疲劳性能。经激光表面微晶化处理的疲劳试样的断口为次表层萌生疲劳裂纹源——鱼眼状疲劳源断口,表现为表面强化构件疲劳破坏的典型断口。

激光表面微晶化处理使疲劳寿命得到大幅度提高,同激光处理带来的深刻的组织变化有密切的联系。首先,激光表面微晶化处理后试样的表层形成了晶粒尺寸约为 $0.5\mu\text{m}$ 的成分均匀的微晶层。而大多数金属材料的疲劳强度随晶粒尺寸的减小而提高。由于激光表面微晶化处理后,晶粒尺寸相当细小,所以裂纹临界扩展的应力增加,结果裂纹形核的总周次 N_i 大大增加,导致疲劳寿命 N_f 大幅度提高。另外,晶粒愈细小,使得在裂纹

形核时,位错运动的平均距离减小,晶界上塞积的位错数减少,因此,每个晶粒中的应力集中程度减小,裂纹形核的机会也相应地减少。由于激光表面微晶化的冷却速度很高,淬火时马氏体是在非常高的约束下形成的,从而形成变形马氏体,导致其硬度提高,材料的塑性变形更加困难。由于疲劳过程是由循环塑性变形控制的,所以,没有塑性变形的重复作用,便没有疲劳破坏。另外,表面微晶层中含有的大量残余奥氏体起了一定的作用,一方面它软而韧,易在切应力作用下发生塑性变形,吸收形变能,增加裂纹扩展阻力。另一方面,残余奥氏体在循环变形中发生了马氏体相变,吸收应变能,松弛裂纹尖端应力集中。同时,形变诱发马氏体亦可强化表层组织,延迟裂纹的萌生。

另外,激光熔凝技术在提高各种材料其他表面性能方面也取得了广泛的应用。采用工业 CO_2 激光器重熔碳钢,在不同的工艺条件下,材料表面形成了 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 和 Fe_{1-x}O 。在表面层下 300nm 的范围内,大量 Fe^{3+} 氧化物(主要是 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)易于形成。在含 SO_2 腐蚀介质的环境下进行腐蚀实验的结果表明,氧化物的存在有助于降低腐蚀速率。其保护作用与氧化物的成分有关。

激光重熔 304L 不锈钢可以提高其耐蚀性。熔覆 Mo 和 Ta 大大提高了其耐蚀性和耐磨性。这些性能的提高得益于快冷 δ -铁素体的形成和合金元素引入带来的成分变化。钝化和点蚀抗力随 δ -铁素体含量增加而得到提高。相比而言,含 Mo 合金化层的耐蚀性最为优异。含 Ta 合金化层的耐蚀性与激光重熔 304L 不锈钢的耐蚀性相当,耐磨抗力随硬度增加略有提高。

对一系列 Fe-Cr-Ni 三元合金可以进行激光表面重熔处理。经估算,表面处理的冷却速率可达 $1.9 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5 \text{ K/s}$ 。在重熔过程中,铁素体含量随冷速增加而有五种变化:第一是不含铁素体且不随冷速变化;第二是铁素体含量随冷速增加而降低;第三是铁素体含量随冷速增加而增加,此时的凝固方式为全铁素体型且固态相变被压制;第四是铁素体含量随冷速增加先增后减,凝固时发生共晶且无固态转变,当冷速大于临界冷速时,凝固模式发生集团转变且铁素体含量降低;第五是铁素体含量始终为 100%,不随冷速而变。

铸铁经激光表面重熔处理后,其表面强化层可区分为四层:第一层为含细化莱氏体和亚稳奥氏体及马氏体的熔比层;第二层为含球状石墨以及环绕它的莱氏体、细化奥氏体和马氏体的局部熔化区;第三层为含球状石墨,以及围绕它的强化相——马氏体、残余铁素体和非常细小的马氏体与残余奥氏体固态相变区;第四层为含球状石墨、从珠光体转变而来的马氏体、残余珠光体和铁素体的过渡区。碳的扩散行为导致上述的组织变化。经重熔处理的表面层具有优异的耐磨性能。

蒸汽机涡轮叶片用材料可以进行激光重熔和熔覆镍基 G112 和镍基 WC105 合金。结果表明,经激光重熔的显微组织得到细化,硬度和腐蚀抗力远远高于未处理的基体材料。经熔覆 Ni 基 G112 合金后,抗腐蚀性能的改善更为可观。在合适的工艺条件下,涂敷 Ni 基 WC105 合金层易于钝化,耐蚀性能可获得最佳的效果。

运用 2kW 连续 CO₂ 激光重熔 2Cr13 不锈钢,其在浓度为 0.5mol/dm³ 的 H₂SO₄ 和 0.5mol/dm³ 的 H₂SO₄ + 0.3mol/dm³ 的 NaCl 介质中的腐蚀性能接近 304 不锈钢,钝化膜的稳定性和点蚀抗力明显提高。

运用 5kW 连续波 CO₂ 激光对 Ti-45Al-2Cr-2Nb 合金进行了重熔凝固处理,获得了纳米级的全片状显微组织,使其力学性能得到提高。但激光重熔技术在工程应用中存在的问题和相关障碍值得注意。

灰口铸铁经激光重熔处理时片状石墨对温度场有显著影响。片状石墨位于奥氏体化区与垂直于热流方向的原材料的界面处,有减缓热传导的作用。同时,由于石墨片分解所致液相温度降低。

激光重熔法可以原位制备 Ti-TiC 复合材料。Al-Si-石墨颗粒复合材料经激光重熔和随后的自淬火后,显微组织得到明显细化和均匀化。经不同温度下时效后,可得到不同硬度的材料。时效和过时效材料的硬度与耐磨性存在线性关系。TiC 的体积分数决定合成材料的硬度。在优化的工艺参数下,Nd-YAG 激光可制备组织均匀、结合牢固、无气孔和裂纹等缺陷表面层。表面硬度可达 520HV。

铸铁表面热喷涂钛涂层经激光重熔处理后亦可以原位制备 TiC 颗粒增强复合材料。在激光作用下,铸铁所含的碳与表面喷涂的金属钛化合生成子 TiC 颗粒。重熔合金化组织可分为三层:TiC 颗粒析出区(MHV 400~500)、TiC 颗粒与莱氏体(MHV 650~900)混合区、莱氏体区(MHV 500~700)。TiC 颗粒的形貌为典型的枝晶组织。二次 TiC 枝晶臂多边化并形成柱状晶。分离的晶臂在缓冷区成长为立方 TiC,在近边界快冷区,细小颗粒状 TiC 积聚成团。

激光表面处理钛能够提高其表面性能并降低其在干滑动接触过程中于陶瓷表面的滑移阻力。运用脉冲 Nd-YAG 激光重熔经石墨覆层的钛合金表面,在合适的激光工艺参数下,可获得含硬质碳化钛颗粒与石墨润滑夹杂相的表面层,显著降低干摩擦阻力。通过激光处理可在金属钛表面成功获得自润滑复合材料。

运用激光法可以在钢铁或石墨表面沉积 MoSi₂。其主要优点是所得涂层材料致密、结合强度高。钢铁表面的涂层适用于耐高温的使用场合,石墨表面的涂层是获得大块状 MoSi₂ 的方法。此化合物可通过两种单质的金属粉体与钢铁或石墨表面直接合成。

通常,粉末冶金法制备的合金需要热处理以获得耐磨表面。激光重熔成为一种新的方法,可以硬化产品的部分表面而不必整体处理。经激光处理后,粉末冶金制件的耐磨性、抗疲劳性能和表面质量均得到提高。 Fe, Mo 和 C , Fe, Ni, Mo 和 C , Fe, Ni, Cu, Mo 和 C 三组合金经激光重熔处理后具有不同的表面硬度和孔隙分布、密度和多变的冶金组织。

第三节 激光表面熔覆

激光熔覆就是用激光在基体表面覆盖一层薄的具有特定性能的涂覆材料。这类材料可以是金属和合金,也可以是非金属,还可以是化合物及其混合物。与常规的表面涂覆工艺相比较,具有涂层成分不受基体成分干扰和影响,涂层厚度可以准确控制,涂层与基体的结合为冶金结合,十分牢固,稀释度小,加热变形小,热作用小,以及整个过程很容易实现自动控制等优点。目前,激光涂覆研究的目的在于提高工件表面的耐蚀、耐磨、耐热、减摩及其他应用。

添加粉的激光熔覆是通过粉与激光相互作用形成熔融态,在基体材料表面快速熔凝而形成表面合金化层以获得改善材料应用性能的技术。粉是通过添加器喂入熔池的,可以通过检测喂入量和控制其变化来优化工艺。该过程通常在保护气流下进行以避免膜的氧化和保护光镜。有关文献中对激光熔覆有很好的介绍。目前激光熔覆只能形成一范围较小的熔区,虽然 $20kW$ 的 $CW CO_2$ 激光已可以制取相对较大面积熔覆改性层。

激光熔覆可应用于在普碳钢上熔覆一层不锈钢。在 $2kW$ 连续 CO_2 激光、送粉量为 $13.2g/min$ 、扫描速率为 $7mm/s$ 工艺参数下,可获得没有裂纹和其他缺陷的表面熔覆层,它的抗腐蚀行为类似于不锈钢。

同样,将 Ni, Cr, Al 以及稀土的混合材料熔覆到材料表面,来提高抗氧化性能也是一个新的研究领域。采用多模式 $5kW$ 的 $CW CO_2$ 激光涂覆带有氧化锌的 $Ni-Cr-Al$ 粉,激光熔覆后的显微组织为:合金化基体是含 Ni, Cr, Fe 及 Al 的固溶体,第二相含有原子数分数为 25% 的 $Al, 55\%$ 的 Ni ,其余为 Fe 及 Cr ,另外,还有 Ni_3Al 金属间化合物形成。在正常凝固条件下, Ni 基合金在很长时间时效处理后才有 γ' 相,而在激光熔覆过程中, γ' 相可能由于 Fe 的效应而存在于熔覆层中。因为 Fe 可以代替 Ni_3Al 中的 Ni ,一定浓度条件下,铁在 $NiCrAl$ 中的作用同稀有元素铈(Ha)是类似的,即可以提高 Ni_3Al 的析出驱动力。

激光熔覆生成的合金要比相应的超合金有更好的抗氧化性。在 1300K 下 ,Incoloy 800H 合金表面表现出了通常的表面氧化 ,而对熔覆表面则没有。

有关高温膜层激光熔覆方面的文献也是大量的。例如 ,Ni - Cr/Al₂O₃ 体系 ,它以加入 Cr - C - W 和 Cr - Co - W - C 元素为基础。

对于能源系统用的材料需要实施激光表面熔覆处理。例如 ,高温燃料电池和高温电池用材料 ,其使用环境为高温、高压和苛刻的腐蚀环境。等离子喷涂在不锈钢和镍基高温合金表面的涂层经 1.5kW 的 CO₂ 激光处理后 ,自熔合金(质量分数(%)为 :Co 40 ,Cr18 ,Mo 6 ,Si 3.5 ,B 3 ,Fe 2.5 ,C 0.2 ,Ni 余量)粉可获得均匀、无气孔、结合强的覆层。另外 ,MCrAlY 型合金(质量分数(%)为 :Cr17.5 ,Al 5.5 ,Co 2.5 ,Y 0.5 ,Ni 余量)粉经激光处理后可获得耐高温氧化覆层。铁三铝粉(Fe₃Al :质量分数(%)为 :Al 14.8 ,Cr 2.1 ,Fe 余量)覆层具有最好的激光加工柔性。

在工具钢表面可以激光涂覆马氏体不锈钢。显微组织发生明显改变 ,在激光熔化区 ,二次枝晶间距约为 2 μ m ,相应的冷却速率为 10³ K/s 数量级。涂层的硬度是基体材料硬度的 4 倍。涂层厚度约为 700 μ m 且铬元素分布均匀、涂层无孔隙。

对钢铁的表面可以实施稀土与激光复合改性处理。钢铁表面含稀土涂层经激光重熔凝固处理后 ,过饱和的稀土元素溶入钢铁材料的表面层 ,并获得了较高的表面磨损与氧化抗力。

铝合金表面激光涂覆碳化物。高能 CO₂ 激光广泛用于金属表面涂覆碳化物。在钢铁基体上的涂覆研究较多 ,应用于铝合金后的研究结果表明 ,通过改变微观组织可改善表面耐磨性。

陶瓷涂层经高能密度的光束与粒子束重熔处理 ,性能改善明显。激光粉末涂覆技术比传统的涂覆与焊接技术更有优势。德国斯图加特航天中心研究开发出粉末喷嘴和用于内喷涂的新系统。应用激光法可对各种电镀层、物理气相沉积涂层和等离子涂层进行改性。包括涂层金刚石表面的活化、塑料的金属化和塑料黏结处理的活化以及压电陶瓷材料等的活化。

在 AISI 304L 不锈钢表面激光涂覆金属铜 ,可获得结合好、性能优、表面质量佳的涂层。

激光可以改善材料表面性能 ,广泛应用于工业领域 ,诸如提高硬度、减少磨损等。不但可以进行硬化、涂覆和合金化 ,而且可以进一步将紫外激光用于表面敏化(Surface sensitization) 毛化(texturing) 密实化(adhesion) 光洁化(smoothing)和物理气相沉积(physical vapour deposition)。激光表面处理和离子注入、热喷涂等技术不但应用于航空

和半导体工业,而且广泛应用于提高金属表面耐磨性等。

激光法可以制备含不同 SiC 颗粒的镍基合金与 AISI 1045 钢表面。SiC 颗粒含量不同,形成相为 M_7X_3 或 $M_{23}X_6$ 型的碳化物和镍基固溶体。碳化物的体积分数随 SiC 颗粒含量增加而增加。当 SiC 颗粒体积分数达到 30% 时,硅化物 Ni_3Si_2 和球状石墨生成。碳化硅加入有助于改善显微组织和耐磨性。SiC 颗粒的体积分数为 30% 的 NiCr-B-Si-C 合金用激光法涂覆于 AISI 1045 钢表面, SiC 颗粒会完全溶解于涂层中。

运用 CW CO_2 激光和紫外准分子 ArF 激光在 303 和 416 不锈钢表面可以合成氮化钛薄膜。当 CO_2 激光的扫描速率为 $0.5 \sim 3.5 \text{cm/s}$ 和功率密度为 $30 \sim 50 \text{kW/cm}^2$ 时,可在材料表面形成 TiN。测试结果表明,涂层表面的氧约为 12% ~ 25%。当预涂钛层厚为 $5 \mu\text{m}$ 时, TiN 薄膜的厚度可达 $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。

AISI 4135H 钢经共沉积含 B_4C 的粉末和激光处理后,表面获得了较高的硬度。

对氩气直流电弧喷涂无氧钛,铝粉按 $TiAl_3$ 计量比预置于喷涂后的低合金钢表面,激光重熔后可获得抗氧化涂层。1173K 以下涂层显示优异的耐高温氧化性能。 $TiAl_3$ 中间层提高了耐蚀性。该涂层会在室温下出现开裂,但高温下使用则呈现自填充和自修复。使用温度高于 1200K,抗氧化性能会由于铁扩散入涂层而劣化。

第四节 激光表面合金化

激光表面合金化技术是利用激光能源将材料局部区域表面加热到一定固态温度或形成一薄的熔区,通过扩散或添加合金元素或化学反应改变表面化学成分以改善材料表面的力学、物理和化学性能的技术。在化学热处理方面它有着广泛的应用前景和技术先进性。因为它具有可局域处理,低的基体形变,对基体性能无损伤,效率高和快速加热等优点,特别适用于工件的重要部位,如模具的合缝线,气门挺杆和凸轮轴的局部表面。这样,既改善了工件寿命的“瓶颈”部位,又可减化工艺和节约合金元素。

激光化学热处理时,为获得深一点的改性层,表面的温度常常要超过基体的熔点。关于在固态下化学热处理,对许多金属的(Cu, Fe, Co, V) CO_2 激光辅助氧化研究已有报道。Drapper 和 Poate 等认为,当激光束作用材料表面时,可吸收能量并“立即”传入晶格中,使材料表面温度迅速升高至熔点,随后液/固界面开始向基体推进。如果合金元素加入熔池,它们将极易溶入到基体熔池中。一旦激光作用结束,由液/固界面向表面推进,

重新凝固就开始了。由于冷却速度极高,固态扩散可以忽略,所以没有固态扩散限制的表面成分将是相对均匀的,而且可以获得细小特殊的凝固组织,例如增加固溶度,获得亚稳结构甚至金属非晶态。

激光合金化技术可以利用高价合金元素来改善低成本材料,如向低碳钢表面加入 Cr、Ni 或 Mo 合金元素。Mc Cafferty 和 Moore Lumsden 等和 Molian 及其合作者证实,激光合金化可以产生良好的抗腐蚀性表层。

Juan de Damborenea 在研究普通碳钢的激光合金化时得到了新的结果。随加入的粉末材料质量分数(%)为: Ni 61, Cr 25, Al 7 和 Mo 6, 在激光功率为 3kW, 移动速度为 16mm/s 的激光工艺参数下进行处理, 获取的氮化层中的新合金中形成了类似于不锈钢的树枝状显微组织, 但是所形成的合金层元素质量分数 Ni 只有 15%, Cr 减少到 5.1%, Al 为 1%, Mo 为 1.5%, 表明合金元素在激光合金化中有损失。

Mazumder 等和 Vilar 等采用喷粉的方法获取了 Fe - Cr - Ni 和 Fe - Cr - Ni - Mo 合金。他们的研究表明激光合金化的材料具有 Widmaston 奥氏体片和“ β ”铁素体结构。材料的抗腐蚀性得到了提高, 具有了普通不锈钢的抗腐蚀性能。但不是任意预涂覆的方法都能获得良好的合金化层, 若不能保证在合金化层中加入一定的合金量, 则将可能产生不良效果。

不仅仅固态元素可以添加到金属中, 气体也可作为激光合金化的合金元素。气相合金化就是通过一定气氛下熔化基体来改变表面成分的新技术, 原理为一定的气体流将与基体材料发生反应, 从而溶入熔池实现合金化达到改善材料表面性能的目的。Ti 和 Ti 合金的激光表面氮化是该技术的典型应用。

氮元素加入不锈钢是激光技术一个新的应用领域。很清楚, 氮可以代替镍作为奥氏体稳定元素, 并且可以提高不锈钢在含氯离子介质中的抗点蚀性能。Huang 等通过 Fe - Cr - Ni - Si_3N_4 粉将氮加入了普碳钢中, 得到了高的氮含量(质量分数 0.38% ~ 0.83%), 显微组织为奥氏体和铁素体的复相组织, 并且没有裂纹。从腐蚀角度, 它可以类似于普通不锈钢(316L)。

有关加碳和碳化钨、SiC 超合金、加氢的新型钢材以及 Cr 和 Al 的激光合金化处理的研究工作也是大量的。

AISI430 铁素体不锈钢表面可以实施氮化硅激光合金化, 合金化层中的硅含量随处理条件变化并随合金化层厚度有少许变化。在合适的条件下, 硅的质量分数可达 20%。合金化层的硬度是硅含量的函数, 可达到 1100HV。当硅的质量分数为 10% 时, 合金化层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 中性溶液中的钝化区显著扩展, 并且点蚀电位移位约

460mV。

氮气、二氧化碳气氛下激光重熔可以实现氮化和碳化,此时,熔深比前者高。C和N含量足够高时,碳化物和氮化物从中析出。合金化层的硬度为650~750HV。室温下激光处理常致开裂,若预热至400℃可抑制氮化和碳化时的开裂倾向。

激光合金化技术不能大量取得应用的原因不但在于高成本投入,更在于处理过程的波动敏感性和工艺的微小变化。比如仅10%能量吸收变化会导致50%硬化深度变化。实时过程控制成为必要,以利于提高激光处理的稳定性、再现性、效率和生产率。

金属盐先驱体激光表面合金化的原理在于金属盐与基体发生化学反应并进入熔池来完成合金化。运用此方法在中碳钢和金属钛基体上能够实现Fe-Ni、Ti-Ni和Fe-Ni-Cr表面合金化。含片状石墨的灰口铸铁可实现金属铬激光合金化。其在质量分数为3%的NaCl水溶液中的点蚀行为表明,耐腐蚀性有显著提高。

针对工程实际,选取鼓风机叶片材料30CrMnSiA钢进行了镀铬激光合金化研究。结果表明,镀铬层厚度不同的钢经激光处理后实现了不同的冶金效果。当镀层较薄时,实现了完全的合金化;当镀层较厚时,由于镀层铬的熔点高于基体的熔点,在激光处理过程中镀层金属不熔或表面微熔,而镀层与基体界面的基体金属熔融,镀层金属通过扩散渗入基体金属中,迅速冷却后形成熔渗层。

在薄镀层情况下,随着距表面深度的增加,铬元素质量分数降低至13%的合金层厚度为18 μm 。在厚镀层的情况下,在表面20 μm 之内铬的质量分数为100%,属于纯镀层,向内至50 μm 间为熔渗层,铬质量分数随深度增加呈直线下降。

从镀铬钢经激光合金化处理后的阳极极化曲线中可见,在薄镀层的情况下,经激光处理后实现了表面合金化,比未处理试样的钝化能力提高,抗电化学腐蚀能力增强;在厚镀层的情况下,阳极极化曲线虽趋于一致,但经激光处理后穴蚀现象得到了克服,且由于耐蚀层厚度的增加导致其耐蚀效果优于未处理试样。盐雾实验直观地证明了这一点,将镀铬试样和经激光处理后的试样同时置于盐雾环境中,20h后,前者已明显锈蚀,后者仍光亮如初。

镀层和合金层与基体结合强度检测的显微硬度压痕形貌对比结果表明,镀层与基体的结合不甚牢固,一方面随镀层厚度的增加其内部缺陷增加,内应力增大;另一方面,镀层硬而脆,易与基体分离。经激光处理后,结合强度得到提高。厚镀层未经激光处理后的摩擦系数为42.4,经激光处理后的摩擦系数为71.5,可见耐磨性能提高约一倍。

第五节 40Cr 钢的激光局部强化技术

一、传统表面改性技术

疲劳是工程中最常见的失效破坏形式,而且疲劳断裂常常突然发生,往往导致灾难性的事故和人身伤亡,危害甚巨,所以历来为工程各界所重视。

如果能够深入了解并研究材料和构件在使用条件下的破坏行为,探索提高疲劳抗力的有效途径,则可以大大提高机械产品的可靠性和使用寿命,防止隐患,预防和避免事故的发生。

为此,一百多年来,中外学者为攻克这一科学堡垒进行了长期不懈的深入研究和努力。

在科学家们致力于研究疲劳机理的同时,工程师们也探索出了各种表面改性工艺技术来提高材料和构件的疲劳抗力。疲劳机理的研究为改性工艺提供理论指导;反过来,表面改性工艺技术又为疲劳研究提供丰富的素材,使之不断深化和完善。随着科学的发展和技术的进步,为深入研究疲劳的本质和改性的机理提供了坚实的理论基础和现代化的研究手段,因此,研究改性新方法、改性的微观机理和改性后疲劳损伤规律成为本门学科的前沿性课题。

表面改性工艺技术具有兼顾材料表面和心部性能的特点,能够使材料的潜力得到充分的发挥,所以在工程应用上受到特别的重视,发展迅速。利用形变强化原理的喷丸、辗压和加工硬化等表面机械处理方法和利用相变硬化原理的表面热处理,以及渗碳、氮化等表面化学热处理方法是提高金属零构件疲劳抗力的有效手段,在工程实际上已取得了广泛的应用。但是,传统的表面改性方法也存在一些缺点和不足,在成本、节能和质量稳定性与可靠性评价方面各有优劣,不完全符合当今加工行业普遍提倡的 S - S (Save and Safe) 原则,难于实现柔性加工的发展趋势。所以,在工程应用上要根据需要加以合理的选择和在现有技术成果的基础上研究新的改性方法。

激光表面改性是表面改性方法中的新技术。初步研究结果表明,激光表面改性方法用于提高材料的疲劳抗力也很有效,而且与传统的改性方法相比具有自己独特的优势和优点。因此,曾一度引起中外学者的极大关注。下面对激光表面改性在提高疲劳抗力中

的研究成果和进展进行简要的评述。

二、激光表面改性技术

激光技术自 20 世纪 60 年代至今发展异常迅速,已经在工业、农业、军事和医学等领域取得了广泛的应用。20 世纪 70 年代初期,大功率千瓦级气体激光器的问世更为激光技术的应用和发展注入了新的活力。与常规表面改性技术相比,激光技术有其独特的优势和优点。例如,可进行选择性局部处理,热影响范围小,强化处理后变形小,时效影响小,加工柔性高、效率高,且可控性好、无污染等。因此,国内外学者在利用激光技术提高疲劳抗力方面也开展了大量探索性的研究工作,以弥补现有强化技术的不足和进一步发挥材料与结构的使用潜力。以下是对在此领域具有代表性的主要研究工作所做的归纳总结和简要评述。

(一)光滑件的应力和应变疲劳性能

最早尝试开展这方面研究工作的是美国加利福尼亚罗威尔国际科学中心的学者 E. M. Breinar(1976)等。他们首次在 AISI 1045 钢上应用激光相变硬化技术对板厚为 3mm 的三角形悬臂梁弯曲疲劳试件进行表面强化后研究其应变疲劳性能。在低应变幅值 ± 0.0026 下,试件的疲劳寿命可提高 15%,预期在更低的应变幅值 $\pm 0.0015 \sim 0.0020$ 下,疲劳寿命会有更大的提高,但在高应变幅值 ± 0.0090 下,疲劳寿命比未处理试件降低。原因在于强化使表面硬度增加,塑性下降。需要指出的是,在他们的研究工作中,激光强化不能在板试件两侧同时进行,故所强化的两侧面表面硬度不一,组织和性能也会各异,且采用搭接处理方式,搭接处的硬度值又有一些降低。后来,美国南加利福尼亚大学的 H. B. Singh(1981)等人也针对 AISI 1045 钢,采用光滑旋转弯曲试件研究激光辐照对疲劳性能的影响,测得了激光处理前后试件的 P-S-N 曲线,取得了提高疲劳极限 30% 和 510MPa 应力幅值下疲劳寿命提高 15 倍的结果。在他们的研究工作中,对试件外表面进行螺旋线式搭接扫描处理,在几个循环后会导致表面熔化,不能获得显微组织均匀一致的硬化层。

(二)缺口件的疲劳性能

日本 Komatsu Ltd. 的 M. Kikuch(1985)等人在碳钢、合金钢和铸铁上开展了一些激光表面改性的研究工作。在研究激光改性对疲劳性能的影响时,首次采用了带 U 型环状缺口的旋转弯曲疲劳试件。他们用激光辐照曲率半径为 1.5mm 的环状缺口根部,取得了提高疲劳极限 100MPa 的结果。这是最早研究激光处理对应力集中部位进行改性的工作,是激光技术应用于疲劳领域的一大进步。但是,在他们的研究工作中既没有避免

搭接影响的存在,也没有指明搭接的影响何在。

后来,国内华中理工大学的李光霁(1986)等人在改性的基础上研究了激光辐照环状V型缺口试件的疲劳损伤过程。他们采用线性结构分析用SAP5软件包分析缺口根部应力场,根据损伤力学原理建立损伤方程,可用于优化激光工艺参数。由于缺乏完全硬化材料的力学性能指标,而且采用线弹性假设,故所描述的过程与真实的疲劳损伤过程不尽一致。但对改性后疲劳损伤过程进行理论分析不失为一种有益的尝试。

(三) 疲劳裂纹扩展

在国内,华中理工大学的李光霁(1985)等人最早开展了激光改性对材料疲劳断裂性能影响的研究。采用紧凑拉伸试件,用激光处理试件两侧的韧带部位,可使疲劳裂纹扩展速率降低并且提高疲劳裂纹扩展门槛值。为了使激光能硬化整个试件的厚度,使裂纹在完全的硬化层中扩展,所选试件的厚度很薄。这可能会导致在试件一侧扫描时,另一侧受到二次加热影响。若试件稍厚些,激光不能使之硬透,则在裂纹尖端出现了两侧为硬化层而中间仍为基体组织的各向异性状态,即裂纹同时在硬化层和基体中扩展,好像裂纹穿过一块“三明治”。虽然不能反映裂纹在完全硬化层中的行为特点,但是,他们的研究已向人们展示了激光改性对疲劳第二个主要阶段的有益影响,扩大了激光技术的应用领域。

对AISI4150钢的拉压疲劳试件进行激光硬化处理,在试件的上下表面形成或平行或垂直于裂纹扩展方向的硬化区,能够显著改善疲劳裂纹扩展行为。硬化区的显微组织由马氏体组成,而经300℃预热的试样的显微组织含有下贝氏体。当裂纹沿激光硬化带扩展时,疲劳裂纹扩展速率低于基体的裂纹扩展速率,特别是在低 ΔK 区。另外,当裂纹垂直激光硬化带方向扩展时,在硬化区附近的裂纹扩展速率减小而在硬化区内部却增加。但是,在经预热的试样中未发现垂直于激光硬化带方向的裂纹扩展速率的增加。在硬化区中裂纹扩展速率的增加与硬化区显微组织的脆化有关。

(四) 激光焊接结构的疲劳

钢铝对焊接头的表面不规则对其振动疲劳强度有较大的影响。为了保证钢铝轻型结构的使用性能,要求其具有很好的动态强度。但是,可应用的对接头不规则性的评价分类标准仅针对厚度为3~63mm的板材。研究钢铝对焊接头的振动疲劳强度,将这些规则和标准的适用范围扩大到更薄的板材是很有必要的。针对氩弧焊和激光对焊两种方法,有关文献提出了关于钢铝板对接头不规则度的评价分类办法。

铝合金的激光焊接工艺对接头力学性能的影响显著。在优化的激光功率和焊接速率条件下,可以获得具有良好质量的焊接接头。金属焊料的使用能够有效提高焊接质

量,能够使拉伸断裂的位置远离焊接接头,并且扩展对焊坡口间隙的容许范围。激光焊接铝合金结构具有与其他传统焊接技术同样的质量,拉伸强度、弯曲性能和疲劳强度均与之相当。激光焊接技术完全可以应用于铝合金汽车结构件。

激光焊接 Ti-6Al-4V 合金的微观组织的改变会影响其疲劳裂纹扩展速率。研究表明,焊接试样的拉伸断裂均发生在基体金属,而不是在焊接处。因为在焊缝处的显微组织为马氏体。将焊接接头在不同温度下进行时效,仅对拉伸性能有少许影响,对疲劳裂纹扩展速率没有显著影响。在高应力强度因子范围的断口特征为疲劳条带,当应力比从 0.1 增加到 0.4 时,相应的裂纹扩展速率会增加。时效马氏体的分解会造成疲劳裂纹扩展速率减小,并伴随混合疲劳断口特征。在焊缝和热影响区内部疲劳裂纹扩展路径的曲折表明,激光焊接所带来的显微组织具有较高的疲劳抗力。穿晶断裂引起的韧致裂纹闭合是疲劳裂纹扩展速率减小的主要原因。

激光焊接板厚为 2.5 ~ 5mm 的船板钢 ZStE380, QStE380TM 和 TStE355 的振动疲劳性能够满足造船业的规范和标准的要求。按 Erdogan 和 Sih 准则,运用断裂力学方法研究了不同厚度的汽车用板材经激光焊接后的疲劳强度。这种用于传统电焊结构的评价方法同样有效适用于激光焊接结构。运用激光焊接高强低合金钢可以提高其疲劳强度。激光焊接不仅提高生产效率,而且提高焊接过程的可靠性,避免在钢结构、压力容器、造船和石油平台等的焊接过程中留下隐患。经过细致的多方面研究分析,激光焊接试样的疲劳极限能够达到 260MPa。裂纹多萌生于焊缝和焊缝与热影响区之间部位,随后扩展深入金属基体。

D6AC 钢板经激光焊接后,显微结构由下贝氏体和马氏体组成。虽然焊缝的强度低于钢板基体的强度,但经焊后热处理可以获得较高的冲击值和较低的裂纹扩展速率。在相同的应力强度因子范围内,焊缝与热影响区的疲劳裂纹扩展速率均低于基体材料的值。疲劳断口表面特征为穿晶和沿晶混合方式。经过焊缝区的裂纹扩展路径的曲折对减缓裂纹扩展有利。

激光焊接的焊接速率和坡口间隙宽度对 SPCC - CQ1 冷轧板的疲劳裂纹扩展行为有明显影响。焊接填充材料有益于增强抗疲劳性能。提高焊接速率或加大坡口间隙能提高裂纹扩展抗力。在快速冷却条件下容易形成细化的显微组织结构。另外,焊缝和热影响区的裂纹扩展速率低于在基体中的裂纹扩展速率。穿晶断裂和二次裂纹是激光焊接材料断口表面的主要特征。CO₂ 激光焊接过程中所输入的能量和钢材的碳质量分数对 L24N 和 L36TM 钢板的抗疲劳性能有显著影响。

激光搭焊钢板的抗疲劳性能与焊接形式有关。通过静态应力分析和循环应力应变

分析可以建立循环载荷下焊缝的应力场。计算结果表明,与光滑试样相比,激光焊接结构能够降低 $3/4$ 的名义疲劳应力。其余 $1/4$ 名义疲劳应力得益于激光焊接所引入的残余应力和材料性能的改善。

运用 CO_2 激光焊接烧结高碳钢,通过在填隙材料中增加金属 Mn 、 Al 和 Ti 的质量分数,能够避免产生诸如气孔、冷裂纹和热裂纹等缺陷。烧结材料的强度和激光焊接结构的接合强度与基体材料相当。同时,焊接结构的疲劳强度通过焊后热处理能得到改善。

激光焊接后续时效处理温度对 T-250 钢板的机械和疲劳裂纹扩展性能影响显著。研究表明,沿枝晶间分布的残余奥氏体区的尺寸和数量随时效温度的增加而增加。经 593°C 时效后,焊缝组织由大量片状奥氏体组成。经 482°C 时效后,焊接结构具有最高的强度和最低的韧性。冲击韧性随时效温度提高而增加。裂纹扩展速率随时效温度提高而降低。

高能束激光处理高强钢对焊接头,可使其疲劳强度得到明显提高。对于厚度为 12mm 的正火 15G2Anb 钢板(PN-86/H-84018)和调质处理的 18G2A 钢板(BN-84/0642-45),用 SpG4S1 焊条(PN-77/M-69420)经 MAG 对焊成板状疲劳试样,对此焊接接头经高能束激光处理前后的疲劳性能进行了研究,结果表明,高能束激光处理焊接接头表面可以提高疲劳强度达到 50% 。

三、激光新工艺和新方法

为了更进一步扩大激光技术在疲劳研究中的应用领域,东北大学的才庆魁(1986)等人开发了激光表面微晶化新工艺,用以提高材料和结构的常规疲劳和腐蚀疲劳性能,效果十分显著。他们成功地获得了大面积连续的表面微晶层,应用于旋转弯曲试件可避免疲劳裂纹于表面形核,并迫使之转移到硬化层与基体的交界处形成单一的鱼眼状疲劳源(图 3-4-1)。毫无疑问,由于激光束尺寸的限制,连续微晶层的获得必须借助于搭接处理方式。

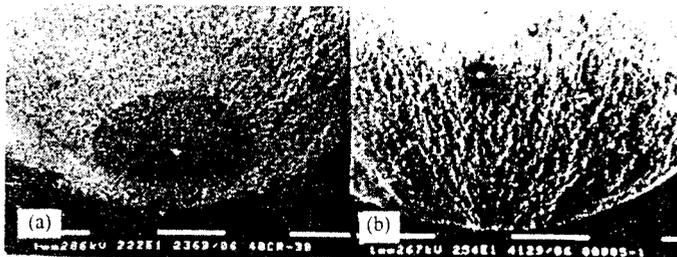


图 3-4-1 疲劳裂纹源
(a) 鱼眼源 (b) 表面源

激光冲击硬化是一种有别于喷丸、爆炸处理和高能激光连续处理的新的提高材料疲劳抗力的表面处理技术。对 2024 - T62 铝合金的激光冲击硬化处理结果表明,经处理样品的平均疲劳寿命提高了 6 倍。性能的改善得益于表面粗糙度的降低、位错密度的增加和激光冲击所引入的表面残余压应力。

激光冲击硬化过程在材料表面产生等离子体,冲击硬化的结果还可以提高材料的疲劳和应力腐蚀开裂的抗力。激光冲击硬化所引入的残余压应力与传统喷丸技术的结果相当,可达到材料拉伸强度的 6 倍而不改变表面质量。

激光冲击硬化金属所产生的高强度应力波对 2024 - T62 合金的显微组织、硬度和疲劳寿命有显著的影响。激光冲击硬化不但细化晶粒、提高表面硬度,而且提高疲劳寿命。硬化试样的疲劳寿命约是未处理试样的 7.9 倍。优化激光冲击硬化工艺和在给定的应力强度因子数值下,硬化试样的裂纹扩展速率降低了一个数量级。疲劳性能的改善与激光硬化所引入的位错密度的提高、表面粗糙度的提高以及残余应力的形成有关。当激光的作用时间为 50ns 时,会对试样表面造成热损伤,不利于疲劳性能的改善;当激光的作用时间为 13ns 时,对试样表面未造成明显的塑性变形,亦不会明显改善疲劳寿命;当激光作用时间为 30ns 时,会对试样表面造成一明显的下凹,但可以大幅度提高疲劳寿命。在 95% 的置信度下,激光处理试样的疲劳寿命是未处理试样疲劳寿命的 5.2 ~ 9.1 倍。

GH33 激光熔铸钴基合金涂层的磨损抗力可以提高到基体金属的 3 倍。复合涂层的磨损机理在于粘着磨损、磨粒磨损和疲劳磨损。

以上几方面的研究工作体现了激光技术提高疲劳抗力的主要进程和成果。除美国、日本和中国外,前苏联与其他国家和地区也开展了一些研究工作。国内的华中理工大学、东北大学、中国科学院金属研究所、重庆大学、山东大学、南京航空学院和华东工学院等单位开展了大量的研究工作。所针对的材料主要有碳钢、合金钢、铸铁、超高强度钢和高温合金及有色金属等。所采用的激光技术有相变硬化、重熔快速凝固和合金化等工艺。

在国内外学者所开展的研究工作中,无论是多道扫描大面积表面强化,还是单道扫描局部强化,都不同程度地带有搭接热影响区。这一热影响区的存在使强化效果复杂化,或带来组织各向异性或引起显微组织的不均匀一致。另外,大部分研究对疲劳寿命影响的工作都集中于全寿命研究,没有阐明激光改性对疲劳破坏过程中的第一阶段——疲劳裂纹萌生——的影响。同时,由于搭接处理方式的局限,组织各向异性和不均匀性使得难以将微结构的变化与抗疲劳性能的提高建立准确、直接的联系,难以准确说明提高疲劳抗力的微观机理和强化后疲劳断裂的微观机制,仅能加以定性地解释。由于缺乏

完全硬化材料的力学性能参数,因此无法对强化后材料的疲劳损伤过程进行理论分析,确定损伤的控制参量,建立损伤模型,对强化后的结构疲劳裂纹萌生寿命进行估算。

四、激光局部强化 40Cr 钢的微结构

(一) 激光局部强化工艺

激光热处理是高能量密度热处理的一种,是近十几年才发展起来的高新技术,主要成果是提高材料的耐磨性。用它对材料和零部件进行改性,提高疲劳裂纹萌生抗力的局部改性方法和微观机理的研究工作刚刚起步。由于激光束尺寸小,一次强化面积小的缺点限制了其发展,因此,如何充分利用其能量密度高、可选择性局部强化的特点,是能否发挥激光技术优势的关键,也是激光技术在材料科学与技术中进一步应用的关键。所以,遵循疲劳过程中的规律,抓住其表面局部化渐进损伤过程的特点,把激光束指向零部件的局部应力集中区域,以图用激光局部改性方法来提高结构疲劳裂纹萌生抗力。为配合上述技术思想的实现,须采用相应的局部改性新方法,来研究改性材料的微观组织结构,从而阐明延寿的微观机理。

1. 激光表面强化设备与特点

本节采用 JK-13 型横流式 CO_2 激光器。其标称最大输出功率可达 2kW,转换效率约为 13%。结构特点是放电电极采用管板结构,由分割型板状阳极和水冷铜管阴极组成,并采用高速轴流风机,具有排气量大、转速可调的优点。横流式 CO_2 激光器结构如图 3-4-2 所示。这是一种较理想的工业生产激光器。与老式的轴流式 CO_2 激光器不同,它的工作气体流向同时垂直于放电电流和光轴,这一特点使之具有更高的冷却效率。因此,横流式 CO_2 激光器具有结构紧凑、输出功率大及运行稳定的特点。

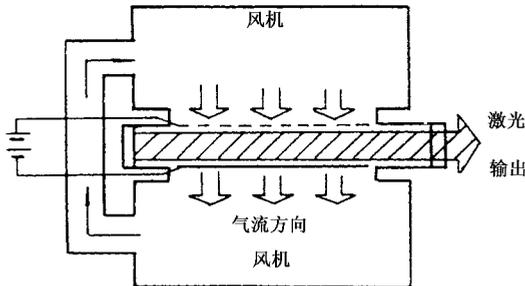


图 3-4-2 JK-13 型横流式 CO_2 激光器结构示意图

激光器上安装有准全光斑测量式功率反馈监测系统,可以方便地随时监测和调整工作所需要的激光功率输出。采用透射聚焦系统,透镜材料为 GaAs,工作过程中向镜片

腔内吹入保护气体 N_2 气,以防止镜头被污染和工件氧化,并起到一定的冷却作用。

激光加工用工作台属于单工位传动方式,用微机控制工作台的三维运动速率和位置。通过改变工作台的 Z 轴坐标值,可调整激光束落在工件上的光斑尺寸,配合不同的激光功率输出,能够得到各种不同的功率密度。改变工作台沿 X 、 Y 方向的运动速度和位置,可以改变激光束在试件上的作用时间和光斑的搭接比例。和传统的表面改性技术相比,激光表面改性具有如下主要特点。一是光束的能量密度高,聚焦后能量密度可达 10^9 W/cm^2 ,但通常仅用在 $10^3 \sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ 范围,聚焦后的激光束焦深大、可控性强,不产生有害射线、无环境污染。二是加热速度快,一般可在 $0.1 \sim 1\text{ s}$ 或更短的时间内使表面达到所需的温度;冷却速度高,主要是靠自身冷却,通常无需另加冷却措施,易实现快速和超快速表面处理。三是激光表面强化技术具有对材料处理的广泛性和方法的多样性,并容易实现选择性局部强化处理,热影响范围小。四是处理后的材料变形甚微,表面粗糙度较低,通常可在零件精加工以后进行强化处理,从而可省去处理后的校直、磨削等后续再加工。五是工艺参数准确可控、操作简便,便于采用微机控制,易于实现生产自动化,处理周期短,生产效率高。

2. 局部强化方案

为了说明激光改性的真实微观机理,避免以往工作中采用搭接处理方式所造成的组织各向异性和不均匀性以及弱化的影响,采用不搭接的局部改性处理方法,根据工作需要确定好激光工艺参数之后,使激光束一次扫描试件表面,随后,仅研究此单一的改性层,如图 3-4-3(a)中单线阴影部分所示。

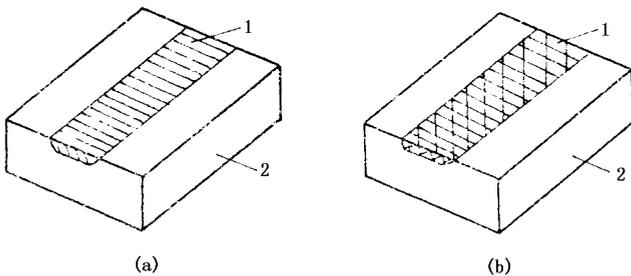


图 3-4-3 激光局部强化材料的获得示意图(阴影线所示为强化层)

(a)单道技术扫描 (b)双道技术扫描

由于受激光束尺寸大小的限制,在某些场合下仍要采用搭接处理方式。尽管会造成新的不良影响,但只有两害相权取其轻。为了说明搭接处理方式的影响,必须研究搭接处的微观组织和性能的关系。由于搭接仅是为使强化的区域成为连续的,故搭接处的尺

寸会比激光束尺寸还要小。这在制样上带来很大的困难,导致无法对其进行研究。许多研究组织转变的工作都对搭接问题避而不谈。有鉴于此,采用搭接比例为 100% 的方法,即以同样的工艺参数二次扫描试件表面同一位置,使激光改性层整体经历第二次加热影响。这样便获得了较大尺寸的搭接方式改性层。如图 3-4-3(b) 中双线阴影部分所示。

考虑到激光设备的工作能力和工作方式,这里采用激光束为混合多模能量分布的矩形光束,并把这种光束在优化参数下一次扫描试件表面的加工过程称为单道扫描技术,二次扫描试件表面的加工过程称为双道扫描技术。相应地,单道扫描即为无搭接处理方式,双道扫描即为搭接处理方式。

3. 研究材料与工艺参数

激光相变硬化的过程实质上是使材料表面快速加热而后快速冷却的热处理过程。当激光束作用于材料表面,由于能量密度很高,可在瞬间被材料表面吸收,并靠热传导使表层迅速达到奥氏体化温度。而基体本身几乎不受热作用影响,即该表层具有较高的温度梯度。当激光束移去后,则可靠基体本身自冷却实现表面淬火,使材料表面得到硬化。

激光相变硬化技术对材料有广泛的适用性,凡是能够发生相变过程的各种钢铁材料均可选择使用。选择在工程中具有广泛的应用背景的、适于制造轴、杆类等零构件的 40Cr 低合金钢。其化学成分的质量分数(%)为 C 0.41, Cr 0.95, Mn 0.65, Si 0.27, S 0.04, P 0.04, 其余为 Fe。激光处理前,首先进行调质预处理,以得到较为均匀弥散的显微组织,有利于实现较好的硬化效果。

将机械磨光的板条试件表面清洗并风干后进行增吸处理,目的在于提高材料对激光能量的吸收率。将试件置于激光加工工作台上,采用前述的单道扫描技术,在不同的工艺参数下,即保持恒定的离焦量下改变激光输出功率和作用时间,进行强化处理。为避免激光加工过程中边界效应的影响,用线切割机将处理后的试件中部沿横截面切开,并将此切面制成金相试样,在日产沃塞曼特多功能金相显微镜下测量硬化层的深度和宽度,用 HMT-3 型显微硬度计测量硬化层沿深度方向的硬度分布。

图 3-4-4 是硬化层在金相显微镜下的宏观形貌。由于硬化层具有较高的耐蚀性,所以经腐刻后的衬度比基体要浅得多,即图中的白亮区。此白亮区的轮廓又是材料表面发生相变范围的标志。在一定的放大倍率下,可以很容易分辨和测量此区域的深度和宽度。

硬化层的深度和宽度是激光改性的两个重要特征值。宽度值决定了激光扫描一次所能强化面积的大小,深度则直接影响着改性后的力学性能。在恒定的扫描速率下,随功率的增加,深度和宽度同时随之增加。但增加到某一临界值时,表面会发生熔化现象,

这是所要极力加以避免的。在恒定的激光功率下,随扫描时间的增加,深度和宽度亦随之增加。同样也存在某一临界值,长时间作用会使材料表面发生熔化,此时已超出激光相变硬化的范围,故不予研究。

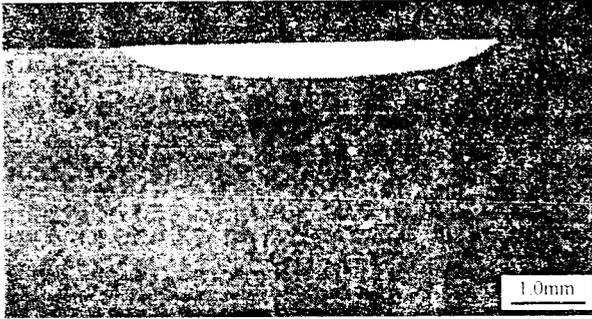


图 3-4-4 激光单道相变硬化层的宏观形貌
白亮层——激光强化区

在所采用的混合多模能量分布的激光束情况下,为了使单道技术成功地用于提高疲劳裂纹萌生抗力,对深度和宽度这两个特征值均有要求。首先在宽度满足要求的情况下,致力于提高硬化深度。在工艺参数的选择过程中,力争较大硬化深度和宽度的同时,亦考虑了避免局部熔化情况的发生。总而言之,改性工艺的选择要考虑诸如深度、宽度和熔化与否等因素。

经激光局部强化处理后,材料的表面硬度有了显著提高。整个硬化层的硬度较均匀地为 860HV,基体的硬度值约为 340HV,说明激光对材料表面的硬化效果是十分显著的。另外,硬化层与基体之间存在一过渡区,硬度值陡然下降,但并未低于基体的硬度值。这说明硬化层与基体间不但处于冶金结合,而且没有因为热影响而成为新的弱区。这就为激光局部改性提高疲劳裂纹萌生抗力奠定了必要的基础。

(二)局部强化层的表征方法

1. 用光学显微镜分析低倍显微组织

采用日产沃塞曼特万能金相显微镜分析改性层表面状态和低倍显微组织形貌。对满足深度、宽度要求且无局部微熔的改性层的横截面,经手工研磨并抛光后,用 4% 硝酸酒精溶液腐蚀显示金相组织。由于激光改性层组织明显细化,故必须对其进行高倍电镜分析。

2. 用 X 射线法测定强化层残余应力状态

采用 MSF-2903 型 X 射线应力仪,应用连续扫描 $\sin^2\psi$ 法,半高宽法确定衍射峰位

来测算强化层内的残余应力状态。特征谱线为 Cu 靶的 K_{α} , 衍射晶面选取 $\alpha - \text{Fe}$ 的 (211) 晶面。在表 3-4-1 的测试参数下测定硬化层中沿横向和纵向的残余应力值。考虑到残余应力对提高疲劳抗力的有益贡献, 故在符合深度和宽度要求的基础上进一步选择残余压应力较大的强化层供后续研究。

表 3-4-1 X 射线法测定强化层残余应力的实验参数

参数名称	数值	参数名称	数值
管电压/kV	30	管电流/mA	10
入射索拉光栅张角($^{\circ}$)	0.68	接收光栅张角($^{\circ}$)	0.68
计数管种类	SC	计数管扫描速率($^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$)	20
记录仪满量程($\text{次} \cdot \text{s}^{-1}$)	800/400	射线照射面积/ mm^2	$4 \times 6/4 \times 3$
记录仪走纸速度($\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$)	20	时间常数/s	16

3. 用穆斯堡尔谱分析改性层马氏体晶体学特征和相组成

穆斯堡尔谱技术对原子核外化学环境变化极为灵敏, 它已成为钢中微量相分析的重要方法。首先将强化层制成类似金属薄膜样品, 在微机控制穆斯堡尔谱仪上测试透射式穆斯堡尔谱。测量在室温条件下进行。辐射源为 Co/Pa , 测量道最高计数为 2.5×10^5 。实验谱以 $\alpha - \text{Fe}$ 进行标定, 用不求逆矩阵法进行数据拟合, 拟合优度每道为 1.0 ~ 1.1。

4. 用 STEM 分析电镜研究改性层精细组织结构

采用菲利普 EM400T 分析电镜研究改性层显微组织的精细结构。用线切割机从改性层中切出一薄片, 经机械研磨至一定的厚度再用离子减薄技术制成金属薄膜。在电镜下观测马氏体形态、亚结构和残余奥氏体的分布。

(三) 微结构与残余应力

1. 光学显微镜分析

在光学显微镜下, 改性层的组织特征并不十分明显。但由于其耐蚀性高从而与基体间区分为二。图 3-4-5(a)(b)(c) 分别为改性层、交界区和基体三个部位的显微组织形貌。众所周知, 调质处理后 40Cr 的显微组织为回火索氏体(图 3-4-5(c))。改性层内为完全的淬火区, 即此区域在激光处理过程中被加热到相变点以上, 完全转变成奥氏体, 在随后的冷却过程中发生了完全的马氏体转变(图 3-4-5(a))。交界过渡区部分被加热到相变点以上从而形成未完全转变区(图 3-4-5(b)所示)。同时, 激光改性层中显微组织比基体组织的晶粒明显细化, 这与其他的研究结果一致。由断口反推确定的原奥氏体晶粒尺寸也间接地证明了这一点。晶粒的细化无疑会对疲劳抗力的提高有贡献。

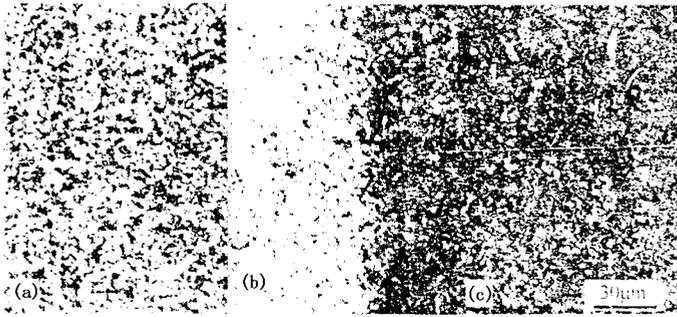


图 3-4-5 激光局部改性层显微组织形貌

2. 残余应力状态

在满足硬比深度和宽度要求的工艺参数范围内,充分考虑到其他因素的影响后挑选出若干参数,采用单道扫描技术和双道扫描技术进行处理,处理后试件的残余应力状态与工艺参数间的关系示于表 3-4-2 中。已有研究表明,激光相变硬化后的残余应力的分布沿层深呈抛物线型,并在硬化层与基体的交界处出现残余拉应力。这里给出的结果是硬化层中残余应力的表面值。从表 3-4-2 中可见,所有工艺下的硬化层均处于残余压应力状态。且随恒定速度下功率的增加或恒定功率下扫描速率的降低,表面的残余压应力有增加的趋势。对比单、双道扫描后硬化层内的应力状态,残余压应力值有较大幅度的降低。同时可见,硬化层内的残余应力状态是多轴的,且横向值远大于纵向值。

表 3-4-2 激光局部改性层残余应力状态与工艺参数的关系 MPa

残余应力	单道 800W			单道 20mm/s			双道 800W 15mm/s
	15mm/s	20mm/s	25mm/s	900W	800W	700W	
横向值	-734	-749	-627	-724	-716	-635	-250
纵向值	-517	-521	-481	-460	-483	-393	-262

3. 穆斯堡尔谱

各试件的穆斯堡尔谱如图 3-4-6 所示。可见这些谱具有相类似的特征,即六指峰的第五峰和第六峰有卫星峰出现,第三和第四峰之间在零速度附近有额外小峰。说明试件包含不同的铁磁性相和顺磁性相。也就是说,各试件的穆斯堡尔谱为不同超精细亚谱组成的复杂谱。

对实验结果拟合后示于表 3-4-3 中。经激光处理后的全部试件的穆斯堡尔谱为马氏体和残余奥氏体的贡献。未经激光处理的试件含有少量的铁磁碳化物。表中 M_1 、 M_2 、 M_3 分别表示马氏体中的三种铁原子的组态, M_1 和 M_2 所对应的超精细磁场强度约

为 $26.0 \times 10^6 \text{ A/m}$,可以认为是马氏体中 c 轴方向和 a 轴方向上铁原子的贡献。它们的超精细磁场的变化甚微,只是化学移位有所改变,反映激光改性处理对马氏体的正方度影响不大。同时,可知所研究钢中的马氏体属 bcc 而非 bct 结构。 M_3 的超精细磁场强度约为 $24.0 \times 10^6 \text{ A/m}$,明显小于金属纯铁的超精细磁场,这是钢中合金元素的影响所致。据有关文献的报道,对含有过渡元素的铁的固溶体中,作为近邻杂质,其中在周期表中位于铁以左的元素,如 Cr 和 Mn 等,对铁原子产生负的平均磁矩增量,从而使这一铁位置的超精细磁场降低。

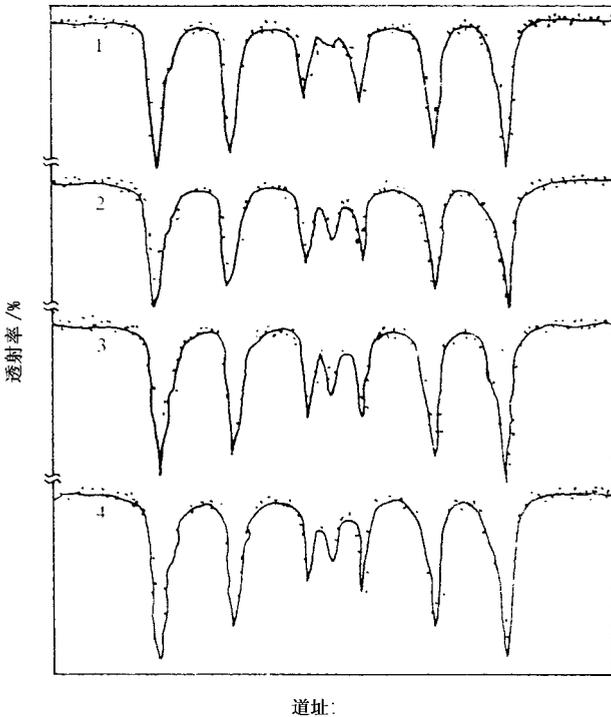


图 3-4-6 试件的穆斯堡尔谱

- 1—基体材料(调质处理) 2—改性层(800W ;15mm/s)
3—改性层(800W ;20mm/s) 4—改性层(800W ;25mm/s)

C 这一套铁磁性亚谱仅在基体试件中出现,其对应的超精细磁场为调质钢中碳化物的贡献。这种碳化物可能是 θ 型碳化物。试件经激光处理后,对应三种不同的工艺制度下,此亚谱均未出现,说明经激光处理后的相组成中不再有碳化物的存在。这是激光改性所带来的新的特点之一。常规热处理中,若短时间加热,则碳扩散来不及在奥氏体中达到完全溶解的程度。而在激光超快速加热的条件下,由于较高的加热速度和较大的过

温度,使 C 在所研究用钢和条件下完全溶入了奥氏体中,而不再以碳化物的形式存在。

表 3-4-3 中 A_0 和 A_1/A_2 均表示顺磁性相残余奥氏体的贡献。 A_0 反映出残余奥氏体的立方对称性较好,表现为谱中单峰。 A_1/A_2 反映出由于碳原子添入奥氏体晶格,部分破坏了它的立方对称性,存在电四极相互作用,出现一对不对称的四极双峰。从表中可见,在三种不同的激光改性工艺下,其残余奥氏体的质量分数分别为 9.1%、8.3% 和 7.3%,依序随扫描速率的增加而降低。

表 3-4-3 穆斯堡尔谱测试拟合结果

工 艺	亚谱结构	超精细磁场 ($10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$)	化学移位 ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	相对强度 I /%	拟合优度
调质处理	M_1	25.90	-0.0194	59.0	1.06
	M_2	25.91	0.0914	12.6	
	M_3	24.00	0.0083	19.8	
	C	16.11	0.0729	1.0	
	A_0	—	-0.0470	2.7	
	A_1/A_2	—	-0.2212	4.9	
800W 15mm/s	M_1	26.32	-0.0158	60.1	0.99
	M_2	26.20	20.1312	10.3	
	M_3	24.05	0.0102	20.6	
	A_0	—	-0.1168	8.6	
	A_1/A_2	—	0.0574	0.5	
800W 20mm/s	M_1	25.97	-0.0177	54.5	1.10
	M_2	25.95	0.0922	12.2	
	M_3	23.99	0.0266	25.1	
	A_0	—	-0.1108	8.3	
800W 25mm/s	M_1	26.00	-0.0193	53.9	1.05
	M_2	26.00	0.0969	12.7	
	M_3	23.97	0.0106	26.1	
	A_0	—	-0.1108	7.3	

另外,从表 3-4-3 中还可见,随激光扫描速率的增加,不但钢中残余奥氏体的质量分数降低,且残余奥氏体中 A_1/A_2 的比例也要下降。当速度大于某一值时,样品中已没有这一成分存在。这说明,随着扫描速率的增加,马氏体大量、迅速地形成,使残余奥氏体的立方对称性恢复,以致仅存在立方对称的残余奥氏体成分 A_0 。这也是激光改性所带来的新特点之一。

综上所述,激光局部改性层由马氏体和残余奥氏体两相所组成,且随激光扫描速率的增加,残余奥氏体的质量分数有所减少。同时发现,激光改性给钢的加热和冷却转变

带来一些新的特点。

4. 电子显微分析

考察历来关于钢铁材料中马氏体的研究可见,以搞清马氏体相变机构为目的的研究工作,多是通过亚结构、晶体学、奥氏体稳定化和塑性诱发相变进行的,主要地采用透镜片状马氏体为研究对象。这是因为这一类马氏体转变变量可控,且晶粒粗大,故实验操作容易,易于进行上述目的的研究。相比之下,板条马氏体的研究受多方面困难的制约,尽管在实用方面它是重要的组织,但作为马氏体的研究对象,人们一直回避它。随着现代分析技术的发展,在光学显微镜下致密复杂的板条马氏体置于电子显微镜之下其特征则能得到较好的阐明。而且由于板条马氏体在材料中的实用性,它日益受到研究者的关心。

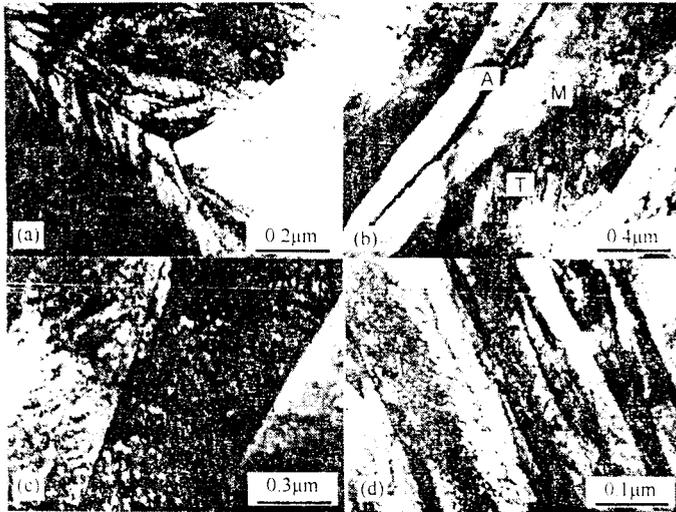


图 3-4-7 激光局部改性层内板条马氏体形貌

M—马氏体 ;T—相变孪晶 ;A—残余奥氏体

如图 3-4-7 所示为激光硬化层中典型的马氏体形态。正如其他早期研究工作所表明的那样,板条马氏体的重要组织特征就是其基本单元呈束状,而且单个马氏体就是束中的可见细微亚组织。在一个原奥氏体晶粒内可形成几个板条马氏体的束状领域,由平行的并列的板条所组成(图 3-4-7(a))。一个板条马氏体束可由两种方式形成。一种方式是首先形成不相邻的但与其插入母相奥氏体相平行的板条,束的成长是靠首先在形成的板条之间其它平行板条的形核和长大来完成的(图 3-4-7(b))。另一种方式是彼此平行且紧挨着的板条的逐次形核和长大(如图 3-4-7(c))。有时,会出现转变的奥

氏体晶粒被不平行的板条所分割,并伴随板条宽度的内在变化(图 3-4-7(d))。在本文的研究工作中,激光改性层内板条马氏体的两种形成方式都观察到了。

板条马氏体的亚结构主要由高密度的位错所组成,如图 3-4-8 所示。由于硬化层内微观应力不均匀性可能造成位错密度的局部变异。研究表明,淬火马氏体虽富有极高的位错密度,但是其再结晶是难以发生的。因为与形变组织的高密度位错有别,除了位错组态上的差别以外,最重要的是缺乏储能驱动力。因此可以推知,在双道技术扫描处理过程中,淬火马氏体经历再次加热时,不会发生晶粒的再细化。相反,双道技术扫描过程中实质是组织遗传性的继承过程。

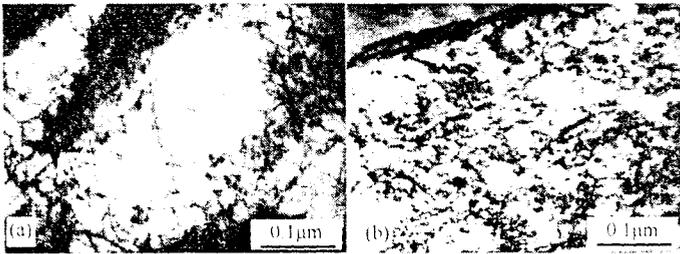


图 3-4-8 板条马氏体内的位错亚结构

板条马氏体内部的亚结构除了高密度的位错以外,由于高能量密度激光的超快速加热和超快速冷却过程,使得在板条的局部区域出现相变孪晶。为了说明其特性,在图 3-4-9 给出了电子显微镜下观察到的全部形貌。但是,相变孪晶仅在局部区域存在,其量不多,不是主要的晶体缺陷。有研究结果表明,即使在碳的质量分数为 0.1%~0.2% 这样的低碳钢中亦存在相变孪晶,其量随 C、Cr、Mn 质量分数的增加而增多。还有的报告指出,奥氏体化温度愈低,相变孪晶就愈多。本节对比研究了未处理试件和激光改性件的微观组织结构后发现,激光处理有使相变孪晶增加的趋势。

从前一般认为碳钢的板条马氏体,由于 M_s 点高,故在室温下会发生完全的转变,基本上不存在残余奥氏体。在 1970 年,Chilton 等用详细的透射电子显微镜观察和暗场法,在 Fe-Cr-C 合金中的平行排列的板条状马氏体间界处,发现了非常薄的膜状残余奥氏体。随后,相继有报道指出,在不同的板条系列中残余奥氏体时有时无。可初步肯定碳的存在是残余奥氏体生成的必要条件。但加入第三种合金元素是否必须尚不清楚。本节采用穆斯堡尔谱方法证实经激光局部改性处理后的板条马氏体中含有一定量的残余奥氏体,并且透射电子显微镜分析也证实了其存在于板条马氏体间界,如图 3-4-7(b) 和图 3-4-10 所示。

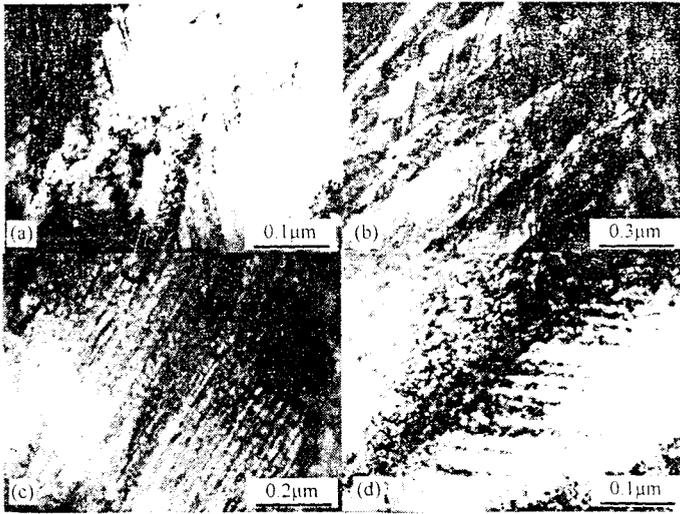


图 3-4-9 板条马氏体内相变孪晶亚结构

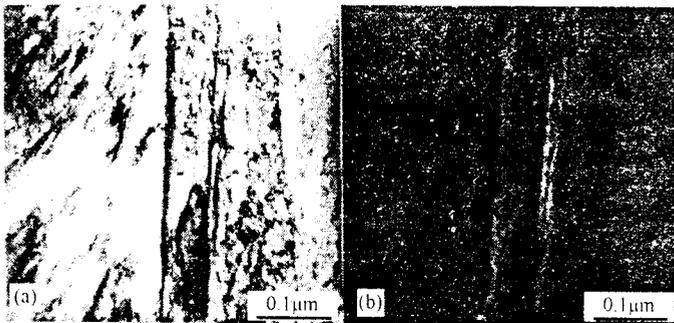


图 3-4-10 残余奥氏体的形貌和分布

(a)明场像 (b)暗场像

第六节 工业应用实例

486Q 汽油机是第二代轻型汽车动力配套的新机型,其结构新颖,技术指标具有 20 世纪 80 年代先进水平。在引进、消化、开发、研制过程中,遇到了凸轮轴采用常规处理(如高频淬火、软氮化等)淬火变形大引起校直断裂、废品率高、严重影响装机试验的困难。这个困难的出现为采用激光表面改性技术提高凸轮轴耐磨性和克服变形大的困难

提供了良好的契机。

激光束能量密度高,加热及冷却速度都相当快,硬化效果好,可成倍提高耐磨性;尤其对形状复杂的凸轮轴不必整体加热,可对轴颈及凸轮局部进行表面处理,硬化后几乎不变形,完全可以解决装机精度和抗磨损问题;凸轮轴材质为合金铸铁,是激光处理较合适的材料。可通过控制激光处理参数,使其表面迅速达到激光表面熔点或低于熔点而高于相变点的温度,随后快速自冷以达到激光表面熔凝硬化或相变硬化目的。这在理论上是可靠的,在工艺上是可行的;凸轮轴是汽油机和柴油机用量较大的重要零件。其体积小、质量小、易实现激光表面硬化处理。这种方法能耗低,效率高,经济效益明显。

鉴于上述分析,486Q 凸轮轴激光表面改性具有可行性。将凸轮轴留有一定的精磨余量,采用激光表面微熔-凝固硬化、相变硬化处理工艺。这样既可获得较高的硬度和较深的硬化层,稍加精磨又可确保装机同轴度。

选用螺旋式激光扫描方式,硬化处理后可在轴颈、凸轮表面形成具有一定间隙的螺旋状硬化带。由于非硬化带与硬化带交替依次间隔分布,前者起储油润滑减磨作用,后者起抗磨骨架作用。这样互相配合储油性及耐磨性都非常好,且油膜容易保持,不易引起擦伤,这必将会提高凸轮轴的使用寿命。选用适当的透镜聚焦扫描,可使椭圆形曲面凸轮获得均匀的硬化层分布,以防局部磨损。

凸轮轴经激光表面硬化后的同轴变形非常小。一般均小于 0.05mm。硬化层深达 0.5mm,硬度值范围为 55~64HRC。凸轮曲面获得了非常均匀的硬化层。硬化层由激光表面熔化-凝固硬化区、相变硬化区组成。前者为细莱氏体,后者为细针状马氏体+隐晶马氏体+片状石墨+磷共晶。凸轮轴激光处理后,在硬化表面形成 6~8 道硬化条带,宽度约 2.8~2.3mm,硬化带间隙约 0.6~0.3mm。486Q 汽油机在全负荷下对激光处理的凸轮轴进行磨损考核。经 600h 运转(相当于行车 50000km)之后,对凸轮轴的磨损测定表明,平均磨损值为 0.0093mm。其中最大磨损值仅有 0.015mm,且保持着原光亮的表面,完全达到设计要求。

第七节 未来的研究方向

激光表面改性技术是一项高新技术,近些年来发展很快,用于金属结构材料,可提高制品的性能和使用寿命,已获得巨大的经济效益。这项高新技术的进一步发展,可望在

更多的领域大显身手。

除了激光器件的进一步完善和新型激光器的开发以及选准工程应用的结合部以外,最大限度地发挥激光表面改性技术的优势和与传统技术优势相结合,开拓新领域和弄清改性实质是材料科学家和工程师们面临的首要研究问题。从微观和宏观层次上研究激光改性技术的全过程,就会创造出无限的研究、发展及应用的机会。

未来的研究可以分成以下几个方面。

第一,激光烧蚀。运用横流电激励 CO_2 激光器对热浸镀铝中碳钢进行除油脱脂预处理,可以比常规技术非常有效地去除钢板表面的油渍和污染物。同时,激光处理还改变了近表面的成分和形貌,有利于镀层结合牢固持久。实验结果表明,镀层结合持久性能明显高于简单脱脂处理。

长期以来,成本低、环境友好的除漆方法的实现一直困扰着政府和实业各界。去除水泥和钢铁,以及退役的核设施表面的漆或涂层是值得研究的课题。激光法除漆与涂层具有很好的优越性,不但最大限度地减少废物约 75%,而且效率很高。通过设计一个新系统,可以精确控制处理参数和监测激光与涂层交互作用的释放物,以保障好的技术经济性,即减少工作时间,避免工人暴露和确定过程的危害级别等。对两种水泥和钢铁避免含铅与不含铅的涂层去除实验证实了上述优越性。还尝试探测了痕量铀和钚的涂层去除。

运用激光法清除硅晶片表面的光刻胶。用 KrF 准分子激光,在优化的脉冲数和能量密度条件下,不会造成任何激光损伤。激光辅助表面清污同时采用紫外光和流动的惰性气体,可取代水和化学试剂,具有广泛的工业应用前景,可用于半导体器件、磁盘驱动器、平板显示器、PCBs、陶瓷、航天器材等清污和艺术品修复。激光表面清污是一种干式去污法。避免超声去污法必须使用的氟代氯化物。其机理在于激光光分解、烧蚀和脉冲激光造成的表面振动。金属和录音磁头表面的去污实验效果良好。

第二,激光冲击加工。不锈钢表面可通过激光冲击硬化提高使用性能。聚焦的高能脉冲激光在金属表面产生冲击波并形成压应力场。与传统的喷丸技术相比,残余应力的水平相当,但作用深度增加且保持了原来的硬度和表面粗糙度。不但有利于静态和动态力学性能的改善,而且有利于材料耐蚀性的提高。含 12% Cr 的马氏体不锈钢在 $0.01\text{M NaCl} + 0.01\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的点蚀抗力提高显著。

激光表面冲击处理用于研究多孔材料的致密化,韧性和脆性材料的蜕变,铁中的相变,及其在上述变化过程中的弛豫时间。20 世纪 70 年代之初,美国人发明了激光冲击加工(LSP)。法国人利用此法提高致密或多孔金属材料表面的力学性能。

第三 激光渗碳、硼、金属。激光渗碳和传统的气体渗碳或固体渗碳相比较,突出的优点是工艺时间非常短。激光渗硼可用固体激光或 CO_2 气体激光。其要点是涂层厚度不超过临界值。渗硼层厚度为 $50 \sim 110 \mu\text{m}$ 。渗硼层的硬度在很大的范围内变化。它可降低摩擦系数和提高工件在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 的热强度。激光渗金属的特点是渗透层合金元素的浓度大大超过其平衡浓度。激光 Cr 合金化可显著改善钢和铸铁表面的耐蚀性。

第四 激光改性与常规热处理复合。激光改性与常规热处理复合,使其优势互补,无疑是具有很大的技术经济效益。18CrMnTi 钢气体渗碳后进行激光淬火可显著提高淬硬层深度和硬度。45, 40Cr, 30CrMo3V, 38CrMoAl 等钢气体氮化后进行激光淬火,也可提高硬化层深度和硬度。

第五 激光改性与离子注入改性复合。材料表面激光改性与离子注入改性两者都是高新技术。只要能提供离子源,离子注入可以使任何元素注入材料表面,即可全元素注入。层的浓度可显著超过平衡浓度,其缺点是注入层太薄。如能在不降低注入层表面粗糙度的条件下,使注入元素从表层向深层扩散,即将激光与离子注入两种改性技术复合,实现优势互补,显然是一种材料表面改性新方法。研究表明,在激光加热温度不超过熔点的条件下,通过热扩散可以实现离子注入层的激光再改性。实际上,半导体材料离子注入表面渗杂后,采用激光退火以消除晶体缺陷的办法,若干年前就已应用了。

第六 激光与等离子复合的表面改性。将金属试样放置在可控的有相应化学成分的气氛中,气体有 $2 \sim 10\text{MPa}$ 高压,用脉冲激光击穿气体使其等离子化并与金属试样表面相互作用,使表面形成预期的高性能的氮化物、碳化物或其他强化相。其主要优点有三:短时间的脉冲激光即可获得很深的扩散;生产率高;特别适合形状复杂工件的局部表面强化。用此方法曾使 Ti 实现了氮化,虽然其工艺时间较长,但传统工艺很难使 Ti 氮化。

可以预期,随着人们对于各种激光与材料相互作用的研究和认识的深化,以及工艺研究的进展,不仅现有各种新方法会逐步完善和实用化,而且必将不断地出现更多的材料表面激光改性新技术。

第五章 离子注入表面处理新艺术

第一节 概 述

目前,半导体工业广泛采用离子注入技术,该工艺具有可控性和可重复性,是发展低功率集成电路的主要方法。离子注入技术使数字表、计算器和微型计算机的制造成为可能,它将成为制造超大规模集成电路的重要方法。

近十年来,离子注入技术在非半导体材料的表面改性方面得到了广泛的应用。离子注入能在不改变材料基本性能的情况下,有选择地改善材料表面的耐磨性、耐蚀性、抗氧化性和抗疲劳性等。离子注入表面改性技术就是将几万至几十万电子伏特的高能离子注入到材料表面,使材料表面层的物理、化学和机械性能发生变化。经离子注入后,某些金属材料的耐蚀、耐磨和抗氧化性能可提高近 1000 倍。尽管表面改性的技术很多,但经离子注入表面改性后,可获得其它方法不能得到的新合金相,与基体结合牢固,无明显界面和脱落现象,从而解决了许多涂层技术中存在的粘附问题和热膨胀系数不匹配问题;处理温度一般在室温附近,不会引起精密零件的变形,这也是许多表面改性技术无法比拟的。

随着应用领域的扩大,离子注入技术也不断发展。离子注入和镀膜结合起来,发展离子束混合和动态离子束混合。所谓离子束混合就是先在样品上镀膜,然后用高能惰性离子(如氩、氙)轰击,使薄膜与基体的原子混合。动态离子束混合是镀膜和离子注入同时进行的一种新技术,它可以获得比离子注入层更厚,比 PVD 法附着力更大的“涂层”,

因此,改善材料的表面性能更为有效,是一种很有发展前途的新技术。

第二节 离子注入技术的特点

离子束提供的新技术与现有的电子束和激光束热处理等表面强化工艺不同,其突出的特点是:

1. 可将任何元素注入到固体中,注入元素的种类、能量和剂量均可选择。
2. 可获得其它方法不能得到的新合金相,与基体结合牢固,无明显界面和脱落现象。
3. 因为离子注入处理可以在或接近室温时完成,不需对零件进行再精整或再热处理。
4. 离子注入处理后的工件表面无形变、无氧化,能保持原有尺寸精度和表面光洁度。
5. 有利于满足扩散或引发化学反应而提高温度的需要,不存在热力学上的限制。

离子束特别适合于高精密部件的最后工艺,如超精密轴承等。

第三节 离子注入工艺过程

离子注入的过程是将需要注入的元素在离子源中进行离子化,以数千伏的电压把形成的离子引入质量分析器,在质量分析器中把具有一定荷质比的离子筛选出来,并导入加速系统,在数千伏到数百千伏的加速电压作用下,高能离子在扫描电场作用下,可在材料表面纵横扫描,从而实现高能离子对材料表面的均匀注入,如图 3-5-1 所示。

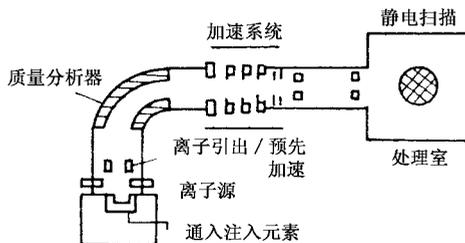


图 3-5-1 离子注入装置示意图

目前用得较多的非金属元素有 N、C、B 等,耐蚀抗磨合金化元素有 Ti、Cr、Ni 等。固体润滑元素有 S、Mo、In 等,耐高温有稀土元素等。

在图 3-5-1 中,在 0~30kV 电压的作用下,将正离子从离子源中引出,并给予一定的初速度。质量分析器从引出正离子中选出注入的离子,使离子束纯度极高。加速系统将正离子加速到所需的能量,以控制注入深度。静电扫描系统是将离子束聚焦扫描,有控制地注入到工件指定表面,处理室放置待加工的部件,注入的离子剂量由与工件相连的电荷积分仪给出。

第四节 离子注入对材料性能的影响

一、抗腐蚀性能

注入金属材料表面的高能离子,将与金属表面晶格原子发生碰撞,损伤原有晶格结构,使金属表面由长程有序变为短程有序,形成非晶态、无晶界的表面层,从而提高了金属材料的耐蚀性。例如,将钛、碳离子先后注入工件可产生非晶态表面,使抗蚀性能大大提高。离子注入可在钢零件表面上产生一层难熔的氧化膜,并加速表面钝化,这种钝化膜可防止钢在稀释的碱性溶液中发生阳极过程,使点蚀的可能性大大减弱。离子注入不但会引起表面形成非晶态,而且易在金属材料表面生成单相固溶体和亚稳态。例如,将 Pd、Pt、Ta 等元素的离子注入 Ti 中,可使其在沸腾的 $1\text{molH}_2\text{SO}_4$ 中腐蚀速度降低为 1000 倍。

离子注入对大气腐蚀有抑制作用。例如,在铝、不锈钢中注入 He^+ ,在铜中注入 B^+ 、 He^+ 、 Ne^+ 、 Al^+ 和 Cr^+ 离子,金属或合金耐大气腐蚀性明显提高。其机理是离子注入的金属表面上形成了注入元素的饱和层,阻止金属表面吸附其它气体,所以提高了金属耐大气腐蚀性能。

一些研究结果表明, Cr^+ 、 B^+ 和 N^+ 离子注入铁中,可降低铁在酸中或酸性氯化物介质中的腐蚀速率。铁上镀 Cr 和镀 Al,然后用 N^+ 离子轰击,耐水腐蚀性得到改善。注入 Cr^+ 、 Mo^+ 、 Ta^+ 和 P^+ 离子的钢,提高了在酸性环境或 NaCl 溶液中的耐蚀性。

在 100°C 的 $1\text{MH}_2\text{SO}_4$ 中,Pd 离子束混合的 Ti 试样,腐蚀速率减小 500~1000 倍。离子束混合的 Pd-Ti 合金,在室温下,在 $20\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 中,其钝化时间长达一年之久。

二、耐磨性能

离子注入通过两种不同的机制改善材料的耐磨性能。

(一)提高强度

通过析出的硬化相来提高材料表面的屈服强度,当给材料注入如碳、氮这类活性离子时,可形成细小的碳化物和氮化物硬质相,随着注入离子数量的增加,这些粒子不断聚集,从而提高了材料的表面硬度。摩擦实验表明,表面越硬,磨损量越小。

(二)降低摩擦系数

高能离子与晶格原子发生碰撞后,引起大量原子从原来的点阵位置上离开,从而导致高度畸变,有时呈非晶态结构,因此,材料表面摩擦系数减小。例如,用 N^+ 离子注入 Ti-6Al-4V 材料,使 Ti-6Al-4V 磨损率减小 500 倍,这是由于 N^+ 离子注入改善了磨损过程。未注入离子时,磨损由粘着机制产生, N^+ 离子注入后,把粘着磨损改变为具有低摩擦系数和低磨损率的氧化过程。采用热渗氮和 N^+ 离子注入复合处理不锈钢,可使不锈钢的耐磨性提高 100 倍。

为了提高金属材料的耐磨性,通常注入氮离子。因为采用此工艺,简单易行,且比较经济。该工艺不仅对钢,而且对硬质合金、钛合金、铬和铝都是有效的。

注入间隙原子(如氮),对应用范围很大的铁合金的表面力学性能产生重要影响。注入氮离子,可以使体心立方的铁合金大大提高力学性能。大多数人认为,形成第二相和间隙原子一位错之间的相互作用是材料表面改性的基础。试验研究表明,氮离子注入低碳钢,表面强化机理与形成高密度的共格分解产物 $Fe_{10}Ni_2$ 有关,正是这种共格的 $Fe_{10}Ni_2$ 引起了 Fe-N 系的极大强化。离子注入提高耐磨性的另一原因可归因于可动的间隙原子(N),在磨损期间产生了牵制位错的作用,阻碍了位错运动,形成了硬表面层。这种作用的持续性是由于在磨损过程中产生的高温和应力条件下,注入的 N 原子向内部迁移。这说明了离子注入的深度虽浅(约为 $0.1\mu m$),而材料表面耐磨层却较厚(可达几个微米)的原因。

N^+ 离子注入对电镀硬铬、奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢等工程材料的耐磨性能产生影响。实验证明,经离子注入后,它们的磨损率均有不同程度的减小,电镀硬铬减小 20 倍,奥氏体不锈钢减小 14 倍。注入氮的电镀硬铬,基体晶格膨胀(例如,形成 Cr_2N ,体积增加 25%),体积增加能有效地封闭注入区的固有裂纹,从而提高表面对负荷的承受能力。注入氮的不锈钢,在磨损阶段,存在着氧化层,它与提高耐磨性有关。

用 N^+ 离子注入钴粘结的硬质合金,减小了钴的塑性流动,合金耐磨性提高 4~6 倍。

用 B^+ 、 N^+ 、 O^+ 、 Sn^+ 离子注入纯铝中,能够大大改善铝的摩擦磨损行为。在各种工件上,涂镀一层钛膜,再经 N^+ 离子注入,表面生成 TiN ,可提高耐磨性能。

三、抗氧化性能

离子注入对金属热氧化有很大影响,能把某些纯金属氧化物厚度减小 10 倍,并能提高某些高温合金的长期抗氧化能力。离子注入减小氧化速率的原因有(1)影响薄氧化层中的空间电荷分布(2)产生具有较缓慢的离子扩散速度的结晶相(3)减小氧化物中短路—扩散路径的密度(4)阻止氧化物破裂,如减小应力引起的氧化或提高氧化物的机械强度。

在纯铁试样上沉积 Si 膜,在 $500^{\circ}C$ 下,用 Ar^+ 离子轰击,使 Si 溶于 Fe 中。经这样离子束混合,明显地改善了铁在 $600^{\circ}C$ 的抗氧化性,氧化速率常常减小 2500 倍。在 $600^{\circ}C$ 和 1000 分钟氧化后,氧化皮厚度与未处理的纯铁试样 1min 氧化后的氧化皮厚度相同,即抗氧化性提高 1000 倍。这是因为在铁的氧化物中形成了 SiO_2 沉淀物,极大地减小了铁离子通过这些氧化物的扩散系数,从而提高了抗氧化性。离子注入的 Ti、Zr、Ni、Cu 和 Cr,氧化速率大为减小。周期表中的 40% 元素注入金属 Cr,几乎所有注入元素都减小了铬氧化物厚度,最大可减小 90%。Ni、Cu 和 Cr 经离子注入和氧化后,表面能形成阳离子扩散氧化物,注入的物理作用是重要的,它可减小氧化速率 2~3 倍。离子注入对 Fe-20Cr-25Ni 合金的抗氧化性也有影响,注入 Ce 后,该合金在 CO_2 中,在 $700\sim 850^{\circ}C$ 温度下,在 6000h 的氧化时间里,减小了氧化速率。在长期高温氧化期间,注入的 Ce,在氧化物中均匀分布,强烈地抑制氧化物剥落。

四、抗疲劳寿命

低碳钢和不锈钢表面注入 N^+ ,可使其疲劳寿命延长 8~10 倍。航空发动机上 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 合金压缩机叶片注入 Pt 和 Ba 后,均能提高在高温($400\sim 500^{\circ}C$)情况下的疲劳性能,显著地延长使用寿命。

在注入了硼离子的铜显微组织中,存在着位错环。虽然离子注入不改变显微硬度,但却使疲劳寿命上升了 60%。经过离子注入的试样表面没有凸凹区,这表明位错没能穿过近表面区域而形成滑移带。因此,裂纹的形核受到了阻止。

第五节 离子注入技术的工业应用

一、在高精度零件上的应用

已经证明,离子注入处理是一种有吸引力的技术,它可以满足高精度零件综合性能表面处理的要求。轴承和齿轮是具有紧密尺寸公差零件,只适合进行少数常规表面改性处理。此外,剥离的威胁也使得在这些零件上进行镀覆处理变得非常危险。离子注入处理可以保持高精度轴承和齿轮的尺寸完整性和表面光洁度,而且在注入层和基体材料之间不存在明显的界面,从而消除了存在于硬质镀层中的剥离危险。

离子注入处理适合于处理精密的航天零部件,表 3-5-1 为离子注入处理的零件。

表 3-5-1 成功地应用离子注入处理的航天零件

航 天 零 件	材 料	离子种类	效 果
航天飞机主机的涡轮泵轴承	不锈钢	TiC + C Cr + N	增加耐磨性
导航仪器轴承	钢 不锈钢	Ti + C	增加微振动磨损的抗力
喷气发动机主轴轴承	钢	Cr Ta	增加耐腐蚀性和疲劳寿命
直升飞机传动装置的齿轮	钢	Ta	减少咬合磨损
航天设施的小型精密齿轮	不锈钢	Pb、Ag、Sn	固相润滑减少摩擦系数

在有润滑条件下,经过钛和碳离子注入处理的钢表面与对磨面的滑动磨损抗力有明显改善,注入钛和碳离子的表面不仅大量减少滑动磨损,而且明显减少磨损的可变化性。这种处理的结果使离子注入的零件表面形成一层氧化层,这样使滑动表面之间的金属与金属的接触减至最小。

最近,在高精度仪器轴承上的工作证明了钛和碳离子的注入处理是提高合金耐咬合磨损性能的有效方法。离子注入可以改善仪器轴承性能的原因,是在界面层润滑条件下消除了滚珠和滚道之间的粗糙接触及冷焊。在轴承上的成功应用是离子注入处理的重大突破。采用离子注入处理技术可以很方便而且低成本地处理大量尺寸较小的滚珠轴承。这种技术适宜处理滚珠轴承的滚珠和滚道。可以认为,在这些应用中,对滚珠和滚

道应采用不同的处理工艺。期望不久的将来,可广泛应刚经过离子注入处理的轴承,对用于航天飞机发动机的燃料氧化剂涡轮泵轴承的试验证明,离子注入处理能使滚珠轴承的性能得到明显改善。注入不同离子的滚珠和滚道,可以明显减少轴承的腐蚀磨损,特别是在液氮环境条件下,将注入钛和碳离子的不锈钢滚珠与注入铬和氮离子钢滚道对磨,其耐磨性和没有处理过的钢比较,可提高两个数量级。

用离子注入法注入铬、钼或类似的物质,是提高钢耐腐蚀性的有效方法。当在钢样品的固熔体中注入铬时,便形成一层钝化层,它可以保护钢基体免受液态氯化物的侵蚀;采用铬离子注入处理大量的气轮机主轴,可获得令人满意的耐腐蚀性效果。

钼是一种特别有益的离子种类,因为钼能显著改善铁基合金的耐磨损和耐腐蚀性能,所以它的离子被用来注入轴承和齿轮中,在滑动和咬合磨损情况下,注入钼离子可以减少不同钢制零件的摩擦和磨损。美国已将注入钼离子的齿轮应用于气轮机的压缩机和直升飞机发动机的传动系统。试验表明,注入钼离子,齿轮的性能明显优于普通齿轮,并在很多情况下,大大减少咬合磨损。从双重注入钛和碳离子的轴承和驱动齿轮上得到的大量试验结果,证明了这种处理技术对气轮机的压缩机零部件很有效。

离子沉积法是把离子束溅射和离子注入结合起来的一种表面处理技术,它可以在轴承上和相类似的零件上产生一层粘着紧密的固体润滑剂。把软的有韧性的元素如金、银、铝注入并沉积在轴承零件上,用离子沉积法处理的轴承能在重负荷和高温条件下的真空设备中连续运转几百个小时,并明显减少在运转过程中所产生的噪声。

二、在工模具上的应用

离子注入处理已广泛应用于工模具的表面处理,在这方面大多数成功的例子是用于如塑料、纸张、合成纤维、软织物等材料成型、切割和钻孔的工模具。这些工模具都遭到适度的粘着和磨粒磨损,并在某些情况下由于腐蚀加速了磨损的过程,这种类型的工模具包括用于高品质穿孔和聚合物板切割的高速钢冲模、塑料和纸张印痕切割滚刀。

用离子注入法可处理切割纸币的刀片,打标记的穿孔底板和针也是用离子注入法处理的。在这些应用中,氮离子的注入是最普通的处理。改变注入离子的种类,用钛和碳离子注入这类工具,已取得了很大的成功。

离子注入处理的另外一个有趣的应用就是处理用于连续压制非铁棒的热轧轧辊,这种轧辊是用工具钢制造的,并且经受了剧烈的粘着磨损。用钛和碳离子注入轧辊能够提高使用寿命6倍以上,并且已经生产出光滑以及具有更高表面光洁度的轧辊。

近年来已在用于压制压塑盘的模板上进行过大量的注入钛和碳的试验。离子注入

处理可以提高这些模板的脱模率和使用寿命。对各种不同的用于工程塑料和热固化塑料的模具,使用离子注入处理都能得到满意的结果。尤其是用氮离子镀镍的纤维光学耦合器模具,可以显著增加它的硬度和耐磨性。

氮离子注入处理用于冲制或压制热轧钢和奥氏体不锈钢的高速钢冲头和模具,可以增加它们的使用寿命 10~12 倍。

三、在生物医学材料上的应用

在矫形医学领域内,离子注入法对减少钛基全关节取代物的磨损非常有效,其优越的耐磨性是由于增加了钛合金的硬度。双相合金均匀化和钛合金表面所生成的氧化物、氮化物、碳化物所引起的。

实验表明,在离子注入的种类中,将氮和碳注入钛合金工件中,可以将这种合金的显微硬度增加到 3 倍。最近的研究表明,将氮离子注入钛合金中,可以改变这种合金的双相结构(α 和 β 相)并使之变得不受腐蚀剂的浸蚀。氮离子的注入可使得钛合金的摩擦系数从 0.49 减至 0.15,大量以钛为基础的人造关节、腕、肩、手指和脚趾,通常都是用离子注入法进行处理的。

新一代矫形植入物是用具有生物兼容性的 Ti-6Al-4V 合金制造的,这种合金和传统的 Co-Cr-Mo 合金相比,有较优越的耐磨性和耐疲劳性,其弹性模量也较低,它能为骨骼提供较好的配合。在全关节取代物中,钛部件连接支靠在超高分子的聚乙烯表面。Ti-6Al-4V 合金在耐磨损方面的改进对矫形医学的推广有着重大的意义。

第六节 离子注入技术的发展动向

用离子注入法进行金属材料表面改性,已开始由基础研究进入应用阶段,由实验室逐步走向工业生产。为了满足工业生产的实际需要,离子注入改性技术已在单纯的一次离子注入基础上发展了轰击扩散镀层、离子束增强沉积法和不同能量的重叠注入法等。目前,离子注入表面改性技术已广泛地用于宇航尖端零件、化工零件、医学矫形材料以及模具、刀具和磁头的表面改性,离子注入表面改性技术将日益成为金属表面处理不可缺少的重要手段之一。该技术不仅成功地用于金属材料的表面改性,而且作为陶瓷材料和高分子材料的改性技术,也引起了人们的极大关注。

轰击扩散镀层技术是在基体金属上预先用电子束蒸发台或磁控溅射台沉积一层 $(3 \sim 8) \times 10^{-8}$ m 层的待合金化元素,如 Cr、Ti、Ni 等,然后用 N 或惰性气体离子进行轰击,利用注入离子的直接反冲、级联碰撞混合作用及辐射增加扩散效应,使镀层元素进入基体材料中。该技术的进一步发展,出现了离子束与蒸发沉积混合束形成合金薄膜技术,它综合了蒸发沉积速率高与注入混合两种技术的优点,弥补了离子注入层较浅的弱点,提高了效率,增加了工艺的灵活性。

金属材料表面改性的程度,在很大程度上决定于基体中注入原子的实际数量,注入量越大,改性越显著。单一能量注入工艺的缺陷是受饱和浓度的限制,当注入原子浓度达到饱和浓度后,继续增加剂量无助于提高基体中注入原子的数量。采用不同能量的重叠注入工艺则能展宽饱和浓度区域,增加实际注入量,提高材料表面性能。

总之,离子注入技术是作为机械工程材料表面处理的一种新方法,其应用领域正在向纵深发展,在我国正处于方兴未艾阶段。它的有效性和灵活性,将会吸引越来越多的工程技术人员采用它。随着我国四化建设的发展,可以预料,离子注入技术将很快由研究阶段进入推广应用阶段。

第六章 聚焦光束表面处理新技术

近 20 年来,国际上对表面强化所采用的热源手段开展了大量的研究工作,从常规热源到激光等特种热源的应用研究十分活跃。自 20 世纪 60 年代末原西德学者首次将聚焦光束用于连接技术领域以来,国际上对聚焦光束热加工技术已非常重视。

聚焦光束可采用太阳光、碳弧、白炽灯及大功率气体放电灯作为光辐射源。20 世纪 50 年代初原西德研制出的大功率球型氙灯,在 60 年代末被用于材料的加热目的,这种光源的功率大(可达 10kW 以上),发光效率高,可瞬时启动,且发光稳定。氙灯辐射的光谱是波长为 $0.2 \sim 2.0\mu\text{m}$ 的混合光,且 $0.8 \sim 1.0\mu\text{m}$ 波长范围内的辐射含量达 78%,可见光占 12%,紫外线仅占 10%,金属材料对这样的短波光谱的吸收率是很高的。另外,氙灯能将 50%~60% 的电能通过极间放电转化为光辐射,因而它的能量转换效率远远高于激光等辐射光源。采用合理光学聚焦系统可获得能量密度达 $10^4 \text{W}/\text{cm}^2$ 、焦点尺寸 3~20mm 的高质量聚焦光斑。

氙灯辐射聚焦光束象其他高能密度束流一样,具有一系列工艺优越性:

1. 被处理的材料可以是金属及其合金,以及玻璃、陶瓷、建筑材料、电介质等非金属材料。
2. 可在大气、可控气氛及真空条件下通过透明介质对材料进行非接触性局部加热,零件表面的温度梯度较大。光束对周围气氛的电离能力较弱,气氛中的粒子大多以分子状态存在,从而降低周围气氛在液态金属中的溶解度,可明显降低或避免产生冶金缺陷。
3. 光斑对被处理表面无机械力作用,使加热过程平静,从而保证被处理表面良好的粗糙度。
4. 采用相对简易的聚焦手段即可获得高能密度光斑,采用光学结构可任意改变光束

的空间导向,从而可实现对工件隐蔽部位的加热过程;对光斑的尺寸和形状可实现柔性控制,从而实现结构及形状复杂工件的加热过程。

聚焦光束的设备主要由光源、支持光源的电源、触发系统、获得高能密度输出的光学聚焦系统及支持光源和光学聚焦系统的冷却系统组成。

聚焦光束表面强化技术在铸铁构件的熔凝处理方面取得了较好的效果。熔凝处理的改性层可达1mm以上,宽度可达10mm以上,远大于激光处理宽度,结合状态良好,改性层内部、改性层与基体之间的冶金结合致密,不易剥落。经聚焦光束熔凝处理后的合金灰口铸铁熔凝区由表层的白口组织和底部的麻口组织构成;热影响区内出现大片石墨,其中的 γ 转变产物为屈氏体或索氏体组织;母材是大片石墨和珠光体组织。由于聚焦光束的能量密度较激光低,因而冷却速度不足以创造在热影响区产生马氏体转变的热力学条件。强化层用显微硬度计在100g载荷下测量的硬度值表明表面强化层硬度值可达850~900HM,热影响区硬度也达到550HM。

清华大学已研制出我国首台5kW聚焦光束加热设备,并在表面强化技术领域进行了探索性研究,取得了初步成果,但该设备的能量密度较低,目前仅限于熔凝处理技术、熔敷及合金化领域开发应用。为了开展光束相变硬化研究工作,必须对现有设备进一步完善,如提高功率和添加二次透镜聚焦以进一步提高设备的能量密度。

聚焦光束熔凝处理的研究结果已显示出聚焦光束在表面强化技术领域良好的应用前景,它作为一项新兴产业,将在机械、汽车、电站、航空航天等技术领域获得很大的发展。

第四篇

堆焊新工艺、新技术

第一章 概 论

第一节 堆焊概念

堆焊是焊接领域中的一个分支,是一种熔焊工艺。但堆焊的目的并不是为了连接机件,而是借用焊接的手段对金属材料表面进行厚膜改质,即在零件上堆敷一层或几层具有希望性能的材料。这些材料可以是合金,也可以是金属陶瓷,它们可以具有原机件不具有的性能,例如高的抗磨性,良好的耐蚀性或其它性能。这样一来,对于本来是用一般材料制成的零件,如普通碳钢零件,通过堆焊一层高合金,可使其性能得到明显的改善或提高。

堆焊也是用于修复的重要方法之一,许多表面缺陷都可以通过堆焊进行消除。

堆焊就其物理本质和冶金过程而言,具有焊接的一般规律,原则上所有的熔焊方法都可以用于堆焊。但是由于其作用同一般起连结作用的焊接完全不同,因此,它还具有自身的特性,例如:

1. 堆焊的目的是用于表面改质,因此,堆焊材料与基体往往差别很大,因而具有异种金属焊接的特点。

2. 与整个机件相比,堆焊层仍是很薄的一层,因此,其本身对整体强度的贡献,不像通常焊缝那样严格,只要能承受表面耐磨等要求即可。堆焊层与基体的结合力,也无很高要求,一般冶金结合即可满足,但是必须保证工艺过程中对基体的强度不损害,或者损害可控制在允许限度之内。

3. 要保证堆焊层自身的高性能,要求尽可能低的稀释率。

4. 堆焊用于强化某些表面,因而希望焊层尽可能平整而均匀。这要求堆焊材料与基体应有尽可能好的润湿性和尽可能好的流平性。

异种金属的堆焊,一般来说比同种金属的堆焊要困难一些,这是因为堆焊层材料和基体材料的性能差异会严重影响其焊接性。

结晶化学的差异是影响堆焊的重要因素,这主要指焊层与基体材料的晶格类型、点阵常数、原子半径及电子结构等差异,也就是冶金学上的“不相容”性。如果两种金属不相容,则不可能直接用于堆焊,例如:铅与铜、铁与镁、铁与铅就是如此。经过研究,以下金属相容性都是比较好的,如:Fe-Ni,Fe-V(高于1234℃),Fe-Cr(高于920℃),Fe(γ)-Co(β),Ni-W,Ni-Mn(γ),Ni-Cu,Ni-Co,Cr-Ti(β)(高于1350℃),Cr-Mo,Cr-V,Cr-W,Mn(γ)-Cu,Mn(γ)-Co(β),Ti-Zr,Ti(β)-W,Ti(β)-V,Ti(β)-Ta,Ti(β)-Mo,Ti(β)-Nb,Nb-Mo,Nb-Ta,Nb-W,Mo-Ta,Mo-W,W-Ta等。

对于那些只能有限互溶而易形成金属间化合物的焊材,用于一般焊接会降低接头性能,但是大多可用于堆焊。不过必须采取适当的工艺防止堆焊层开裂。

堆焊技术的进步,一是体现在工艺方法上,例如由最初的手工电弧堆焊、氧乙炔堆焊发展为埋弧堆焊、振动堆焊、气体保护堆焊和等离子堆焊等;另一方面是体现在堆焊材料上,从成分上由原来的碳钢、低合金钢发展为多种性能的高合金钢(如高速钢、高铬合金铸铁)、镍基合金、钴基合金、铜基合金以及超硬的碳化钨金属陶瓷。

第二节 熔焊金属组织的一般规律

堆焊是属于熔焊的范畴,因此要了解堆焊层的特性,必须了解一般的焊缝的特点,其中包括焊池的形成、焊缝的结晶、焊缝的合金化等因素。

一、焊池的形成

金属的熔焊是将基体材料部分熔化,同时加入熔化的焊条(或粉末),形成焊池。被熔化的材料呈液滴状进入熔池时,将发生各种反应,其中主要有:

(一)产生大量气体

固态金属中的碳,对原金属中的氧化物进行还原,放出大量的CO(1cm³的液态金属

可放出 10cm^3 的气体)。在气体形成的瞬间,压力很高,呈爆发式放出,会对熔池的金属有搅拌作用。

(二)引起熔池成分改变

熔化的金属基体与焊材,在高温、高压气体介质的作用下,会发生强烈的化学作用,使化学成分变化。成分的变化与焊材组织、药皮成分、焊接规范等有关。由于这种改变,使焊缝中的金属成分分布非常不均匀,上部接近焊材成分,下部接近于金属基体成分,中间是混合成分。显然堆焊时,希望上部更大的部位能保持焊材成分。图 4-1-1 是用低碳钢焊硅钢板时,焊缝中硅成分的变化。

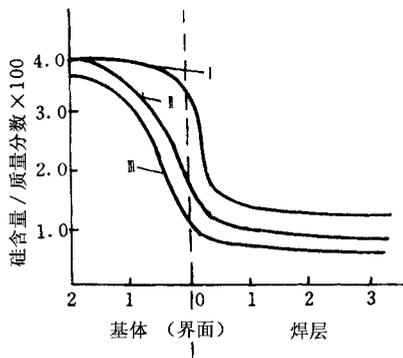


图 4-1-1 用低碳钢焊条焊硅钢板时,焊缝硅成分沿厚度分布工艺规范

I—175A ; II—155A ; III—110A

二、焊缝的结晶

焊缝的结晶完全遵循一般的结晶规律,即先形成晶核,然后沿冷却方向成长。熔池中液体有下列特点:①液体受到火焰或电弧的加热,又受到固体金属基体的冷却;②熔池周围的固体温度是不均匀的,两侧温度较高,底部温度较低;③焊缝中液体的结晶速度决定于焊接的前进速度。

结晶核心先在熔池的底和侧壁上形成,然后沿与壁面垂直的方向成长,得到一薄层的结晶以后,由于结晶潜热的放出,使冷却缓慢,结晶过程会暂时停止,然后又再次形核,成长出第二层结晶层,这样结晶会一层一层地完成,得到如图 4-1-2 所示的多层结晶焊缝组织。

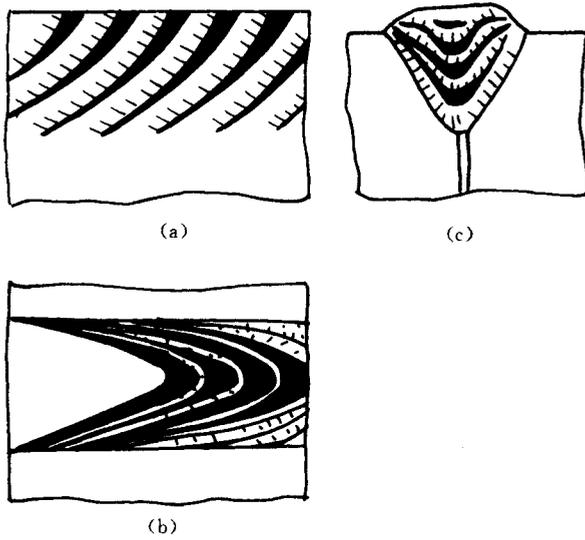


图 4-1-2 焊缝结晶示意图
(a)纵截面 (b)平面 (c)横截面

三、焊缝的结晶组织

焊缝的一次结晶组织近似于铸锭的结晶组织。由于熔池体积很小,冷却迅速,主要是柱状晶组织,等轴晶组织较少。如果基体是钢,在界面附近由于过热会引起基体金属晶粒的长大。基体金属或焊层金属在冷却过程中有相变发生,会发生二次结晶。二次结晶所得组织符合一般的固体相变结晶规律。

第二章 异种金属熔焊

第一节 熔合区的形成与结构

由于焊层金属和基体金属的化学成分和晶格类型都有差别,不可避免会在分界面的过渡层中引起晶格畸变,从而造成晶格的各种缺陷。由于靠近熔合区各段上焊缝的结晶特点不同,可能由于成分的变化而形成性能不良的过渡层,从而使焊接质量恶化。

一、熔合区

所谓熔合区一般包括熔合线和具有结晶层与扩散层的过渡区段,在这个过渡区段内成分是不固定的。焊层与基体金属之间的界线称为熔合线。

实践证明,在熔焊条件下,熔池的结晶中心是未被熔化的基体金属的晶粒,结晶新相的原子就附着在结晶中心的上面。焊缝完全冷却以后,熔合区主要由基体金属和焊缝金属相互熔合的合金组成。

二、熔合区的结构特点

分析焊缝的微观组织可以发现,两种金属尽管合金化特性彼此差别很大,但只要它们的晶格相同,基体金属与焊缝金属的熔合区就有相容性。而且只要熔合区内没有组织的畸变,金相组织类型相同的异种钢焊接接头、晶界的吻合也是很清晰的。

对于组织类型不同的钢,熔合区的形成过程就比较复杂。根据结晶方向和尺寸相适

应的规律,被焊金属晶格的周期彼此相差不超过 9% 才会产生共同的结晶。这时在熔合区内就出现从一种晶格过渡到另一种晶格的单原子层,显然此过渡层总是受到一定的应力。

在珠光体钢上堆焊奥氏体钢时,在熔合区仍保留有与 γ 和 δ 铁的结晶晶格方向相适应的结晶条件,即有共同的结晶方向。但是金相分析时,在界面上只能见到从奥氏体焊缝向珠光体钢的明显过渡,而不是结晶方向一致的共同晶粒。只有采用一定的处理措施,例如用真空高温金相显示法,可以把熔合区内的晶粒显示出来,在熔合区上可以观察到和基体以及奥氏体完全一致的晶界。

三、熔合区中的结晶过渡层

由于是异材焊接,在熔合区的焊缝边界上,就不可避免地会产生化学成分介于基体金属和焊缝之间的过渡层。过渡层的厚度随焊接电流的增大而减小。一般说来,用手工电弧焊时,过渡层的平均厚度约为 0.4~0.6mm,而用埋弧焊时,约为 0.25~0.5mm。

在珠光体钢基体上堆焊奥氏体钢时,产生的过渡层往往是硬度很高的脆性马氏体。在焊接或焊后的使用过程中,就容易在此区内形成裂纹。

脆性的马氏体区的厚度主要取决于一定焊接条件下焊缝金属的成分。图 4-2-1 是示意图。由图可见,当过渡区尺寸一定时,其中脆性层的厚度取决于化学成分。对于三种焊缝成分由于 C_r 的变动不大,因此脆性结晶层的厚度与焊缝中的含镍量成反比。当含 Ni 量为 25% 时,脆性区 x_3 变得很窄。如果改用镍基合金为焊材,脆性区完全观察不到,仅有一条由珠光体向奥氏体焊缝过渡的清晰的边界。

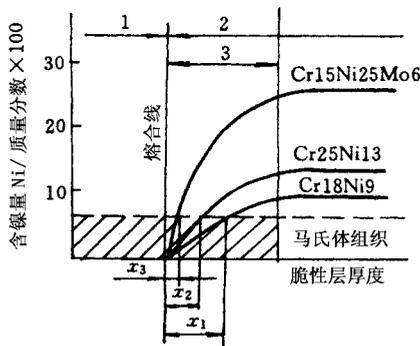


图 4-2-1 焊缝金属成分对马氏体脆性区的影响

- 1—基体金属(低碳钢) 2—奥氏体焊缝;
3—结晶过渡区; x_1 —脆性区

第二节 扩散过渡层的产生

焊接异种金属时,在熔合区中会产生过渡层。前所述及的在结晶过程中形成的过渡层称为结晶过渡层。因合金元素扩散所形成的过渡层称为扩散过渡层。

一、固相与液相的相互作用

在堆焊过程中,固态基体金属和液态金属互相作用必定会引起熔合区内某种程度的异扩散。异扩散速度的大小取决于温度、接触时间、浓度梯度和原子的迁移率。异扩散形成的扩散过渡层往往会损害焊层的性能。

在实际堆焊过程中,液相和固相的接触时间 t 一般都远远超过异扩散过程所需的延迟时间 t_d ,因此,接触区内某些合金元素的扩散是不可避免的。

焊接时,在基体金属-焊接熔池之间的边界上产生扩散的可能性取决于元素在液态金属和固态金属中的不同的溶解度。焊缝中某种元素的分布特征,也就是它在固-液边界上的溶解度取决于分布系数 Φ , Φ 表示元素在固相和液相中不同溶解度之比,即:

$$\Phi = \frac{C_{\text{固}}}{C_{\text{液}}}$$

式中, $C_{\text{固}}$ 、 $C_{\text{液}}$ 分别表示在结晶温度下,元素在固态和液态金属中的溶解度。 Φ 与元素的偏析能力成反比。

对于 δ 铁溶液的结晶条件, $\Phi_{\text{碳}} = 0.13$, $\Phi_{\text{硫}} = 0.05$, $\Phi_{\text{磷}} = 0.05$ 。 Φ 还取决于扩散系数 $D_{\text{固}}$ 和 $D_{\text{液}}$ 、扩散过程的延续时间 t 以及熔合线上的浓度梯度。而扩散系数 $D_{\text{固}}$ 与温度、浓度、组织结构、合金元素、受力状态有关,可在很宽的范围内变化($10^{-11} \sim 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$),而 $D_{\text{液}}$ 一般在 $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间。

为了正确估计焊缝的工作性能,往往需要了解某些合金元素在焊缝截面上的分布特征。实践证明,当基体金属与堆焊金属的成分相差很大时,在焊缝金属熔合线附近,会形成一个成分变化不定的区域,即扩散过渡层。

二、碳的扩散

在分析熔合区内形成扩散过渡层的特点时,首先应当了解其中扩散能力最大的元素的迁移条件。在钢中这种扩散运动能力最强的是碳。不论在 α 固溶体中,还是在 γ 固溶体中,碳的扩散运动都比其它合金元素的大 $10^4 \sim 10^6$ 倍。同时,无论在什么温度下,碳在 α 相中的扩散能力都明显高于在 γ 相中的扩散。例如,在 910°C ,碳在 α 铁中的扩散是 γ

铁中的 39 倍,在 755℃是 126 倍,在 500℃是 855 倍。

在珠光体钢上堆焊奥氏体不锈钢,就会出现明显的扩散过渡层组织,在靠近碳钢的一侧出现了粗大柱状铁素体晶粒的贫碳层,而靠近奥氏体焊缝一侧,出现了一条不易被试剂腐蚀的高硬度的黑带。用示踪原子法和光谱分析法可以发现,这一黑带是由于较多的碳扩散的结果。这种扩散过渡层在碳钢与不同合金化焊缝的接触处都可能出现。

三、多组元体系的扩散

元素在熔合区中的扩散,不像元素在理想溶液中扩散那样,从高浓度向低浓度平稳变化,而往往是跳跃式由小浓度向大浓度过渡。例如碳钢堆焊时,增碳层中的含碳量会大大地超过基体金属和焊缝中的平均含碳量。根据扩散理论,这种扩散过程是属于“多组元体系的扩散”。这种扩散的规律是很复杂的,目前还没有公认的一般规律。不过,用物理化学的观点来说,扩散的结果必定要趋向于自由能(或自由焓)最低的状态。在多元体系中,像在实际的溶液中一样,扩散过程的驱动力已经不是浓度梯度,而是由扩散体系中的化学势梯度所决定。

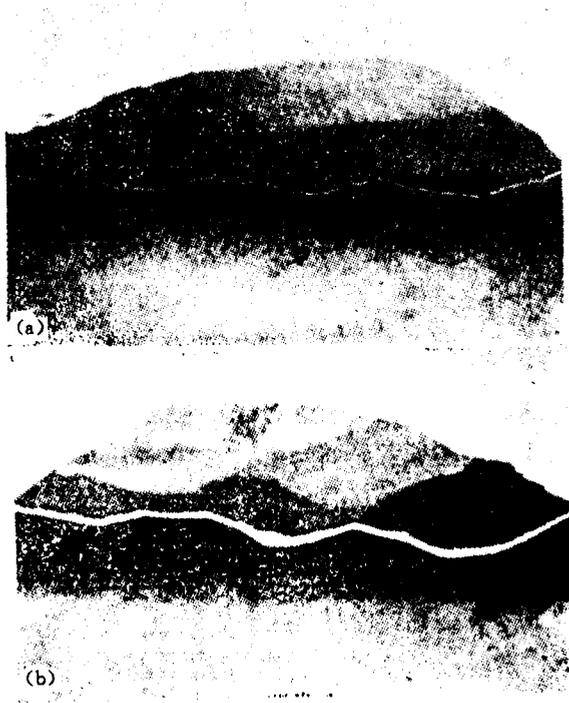


图 4-2-2 在 10 号低碳钢上多层堆焊 Cr22Ni15 的放射同位素 C^{14} 示踪照片
(a) 焊后状态 (b) 40℃回火 4h

因此,不仅在异种钢焊接接头的熔合区内可以见到由于碳的扩散重新分布而形成的过渡层,就是在合金化不同的钢相互接触的情况下,也能发现扩散层。如复合钢板的基层与覆层的界面上,碳钢与镀铬层的界面上都会出现这种过渡层。

图 4-2-2 是在 10 号碳钢上堆焊 Cr22Ni15 时,用放射性同位素 C^{14} 得到的示踪照片,焊后有一条细的碳的扩散层,经回火后,此扩散层明显加宽。

第三节 碳化物形成元素对扩散层的影响

利用放射性同位素示踪法试验所得的数据证实,钢基体中的碳化物形成元素可以降低扩散过程的速率和提高扩散温度。例如在钢中加入 2.25% 的 Cr,可把碳钢熔合区脱碳层的厚度由 5.7mm 减少到 0.92mm 以下。图 4-2-3 是基体铬含量对熔合区脱碳层厚度的影响。显然只要基体金属加入含有 5% 以上的 Cr,实际上能完全抑制熔合区中的扩散过程。

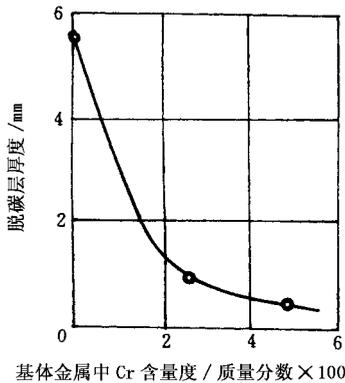


图 4-2-3 基体钢含 Cr 量对熔合区脱碳层厚度的影响
(熔缝含 14% Cr, 加热 573℃, 保温 105h)

图 4-2-4 表示出以奥氏体钢为焊层时它所含碳化物形成元素对碳钢基体熔合区中脱碳层厚度的影响。由图 4-2-4 可见,增加焊层中任何碳化物形成元素的含量,都会导致碳钢中脱碳层厚度的增加。

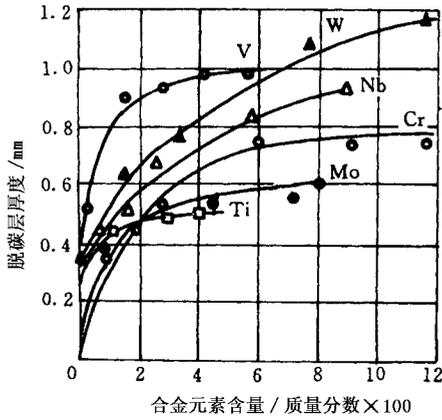


图 4-2-4 焊缝奥氏体钢中碳化物形成元素对碳钢熔合区中脱碳层厚度的影响

不过,当含量超过某一数值后,这种增加速率会减慢。

第四节 非碳化物形成元素对扩散层的影响

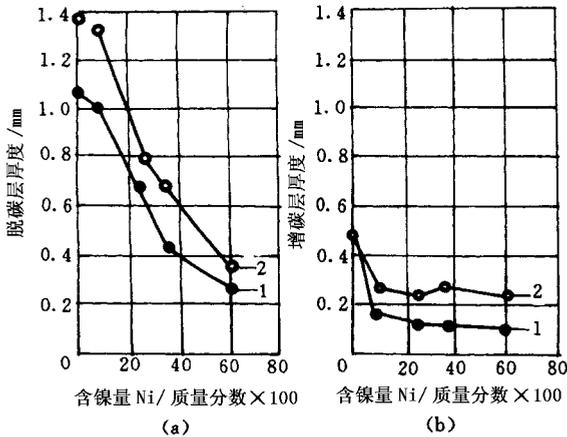


图 4-2-5 奥氏体焊缝中含镍量对 30 钢熔合区中扩散层厚度的影响
(a)脱碳层 (b)增碳层

1—600℃,100h 2—700℃,100h

图 4-2-5 是根据金相图给出的在钢基体上堆焊 11% ~ 18% Cr 和 0% ~ 70% Ni 的

熔合区扩散层与 Ni 含量的关系。显然若用 10% 左右的 Ni 材(例 HCr18Ni10)堆焊,脱碳层厚度最大,但若用 25% 的 Ni 材(例 HCr15Ni25Mo6)堆焊,扩散层厚度会明显下降,而采用镍基合金堆焊时,厚度则下降为最小值。相比之下,增碳层的厚度下降不及脱碳层明显。

关于奥氏体熔敷金属中的含镍量增高会对熔合区质量产生有益影响的机理,目前还没完全弄清楚。其中有人认为镍可以降低碳化物的化学稳定性,从而增加奥氏体钢固溶体中碳的浓度。

第五节 液相合金元素向固相中的扩散

在焊接过程的某一瞬间,必定会在液态金属与固态基体金属之间产生不平衡。这种不平衡就会导致液相中某些合金元素向固相的扩散运动,即渗入。

扩散物质渗入厚度与扩散时间成抛物线规律

$$Y = m \sqrt{D_{\text{固}} t}$$

式中, Y 为扩散物质渗入厚度; m 对于一定材料和条件下是一个常数; $D_{\text{固}}$ 为溶质元素在固体中的扩散系数; t 为扩散过程进行的时间。

由于堆焊过程中,堆焊温度是不断变化的,对于每一个温度下的扩散系数和扩散时间设为 D_i 和 t_i ,而温度对 m 的影响不大,因此上式可写成

$$y = \sum_{i=1}^n (m \sqrt{D_i t_i})$$

为了计算液态金属向固态金属扩散的厚度,就必须知道液相与固相的接触时间。此外,在液态金属元素向固态金属扩散的同时,还会产生固态基体金属向液态熔敷金属溶解的过程,如果以 y_e 表示溶解掉的厚度,则:

$$y_e = \alpha t$$

式中, α 为基体的线溶解速率。

扩散元素实际的渗入厚度 y_s 应为:

$$y_s = y - y_e = \sum_{i=1}^n (m \sqrt{D_{\text{固}_i} t_i} - \alpha_i t_i)$$

第三章 手工电弧堆焊技术

第一节 手工电弧堆焊工艺

手工电弧方法同一般的手工电弧焊相同,设备简单,使用方便,成本低,如果使用方法得当,操作水平高,堆焊焊条选用合适,一般可得到满意的合金焊敷层。因此,目前仍是一种应用最广的堆焊方法。其缺点是:生产效率低、稀释率高、均匀性差、劳动条件差。

与通常的手工电焊相比,堆焊希望尽可能小的熔焊区(但必须保证基体表面熔化,否则得不到冶金结合),为此一般多采用小电流、低电压、慢速焊,尽可能使稀释率与合金元素的烧损率降到最小限度。

手工堆焊采用一般的手工电焊机即可。如果堆焊一般结构钢工件,对堆焊层性能要求不高,且采用酸性堆焊焊条时,应选用弧焊变压器,诸如 BX1-330 等;当堆焊零件要求比较高,又要求采用碱性低氢型焊条时,必须选用弧焊整流器或直流弧焊发电机,诸如 ZXG1-300,AX1-500 等。

第二节 堆焊材料

以下介绍目前比较通用的堆焊材料。应指出的是这些材料不仅可用于手工焊条,还

可用于后面介绍的其它堆焊工艺材料。

一、低碳低合金钢堆焊合金

此合金含 C 小于 0.3% ,合金元素总量小于 5%。一般冷速下 ,堆焊金属以索氏体或托氏体为主 ,硬度约为 200 ~ 350HB。合金含量较多或冷速较高时 ,将出现马氏体 ,硬度提高。这类合金大多是焊态使用 ,也可以进行淬火、回火 ,以提高性能。这类堆焊合金冲击韧性好 ,有一定耐磨性 ,易于进行机加工 ,抗裂性也好 ,且价格便宜。焊前一般可不预热。堆焊碳当量较高或刚性较大的零件时 ,可进行 250℃的预热。可用于堆焊承受冲击载荷和金属间摩擦磨损的零件 ,如车轮轮缘、齿轮、轴类等。

二、中碳低合金钢堆焊合金

此合金含 C 量约为 0.3% ~ 0.6% ,合金元素总量在 5%左右。堆焊金属组织主要是马氏体或残余奥氏体 ,有时也会有些珠光体。硬度约为 350 ~ 550HB。一般要求预热 250 ~ 350℃。有良好的抗压强度 ,适宜于堆焊受中等冲击的磨损零件 ,如齿轮、轴类、冷冲模等。

三、高碳低合金钢堆焊合金

此合金含 C 量为 0.7% ~ 1.0% ,合金元素总量 5%。堆焊金属组织为马氏体及残余奥氏体 ,有时在柱状晶边界析出有莱氏体共晶网。硬度达 60HRC 左右 ,冲击韧性差。焊接时易产生热裂纹或冷裂纹 ,要求焊前预热到 350 ~ 450℃。大多在焊态使用。若焊后需进行切削加工时 ,可先行退火 ,使硬度降至 20 ~ 25HRC ,加工后再淬火以获得 50 ~ 60HRC 的硬度。用于堆焊不受冲击或受弱冲击的低应力磨料磨损零件 ,如推土机铲刃、混凝土搅拌机叶片、螺旋推料机刃口、挖泥机斗齿等。

四、铬钨、铬钼热稳定钢堆焊合金

此合金在高温时有较高的硬度和耐磨性 ,抗热疲劳性能也较好 ,有较高的冲击韧性 ,主要用于堆焊热加工用的工、模具。较易产生裂纹 ,堆焊时应预热 400℃左右、焊后缓冷。

五、高铬钢堆焊合金

此合金含 C 量约 0.1% ~ 2% ,含 Cr13%左右。堆焊金属组织主要为马氏体 ,有碳化物析出 ,硬度约 50HRC 左右 ,脆性较高。堆焊时需预热 300 ~ 400C ,以防止裂纹的产生。

主要用于耐磨零件和耐磨蚀零件的堆焊,如阀座、水轮机叶片耐气蚀层等。Cr12 含碳量 $>1\%$,堆焊金属组织为莱氏体和残余奥氏体。耐磨性更高,但脆性也更大。要求预热 $400 \sim 550^{\circ}\text{C}$,焊后缓冷。主要用于堆焊冷冲模等。

六、奥氏体高锰钢和奥氏体铬锰堆焊合金

奥氏体高锰钢含 Mn13%左右,含 C0.7%~1.2%。堆焊金属为奥氏体,硬度 200HB 左右,经受强烈冲击后,即变成马氏体而使表层硬化,硬度提高至 $450 \sim 500\text{HB}$,硬化层以下仍为奥氏体,有良好的抗冲击磨损性能。用于堆焊受强烈冲击的凿削式磨料磨损的零件,如挖掘机斗齿、破碎机颚板、铁路道岔等。但对冲击作用很小的低应力磨料磨损的耐磨性不高,也不适用于高温。耐低温性能很好, -45°C 下也不会脆化。低碳铬锰钢堆焊合金,含 Cr12%~15%,系奥氏体-铁素体双相组织,如 $2\text{Mn}12\text{Cr}13\text{Mo}$,抗裂性能好,有抗强冲击、抗腐蚀、耐高温的特点,可用于堆焊气蚀磨损零件(如水轮机叶片),也可用于堆焊铁路道岔、挖掘机斗齿等。

七、奥氏体铬镍钢堆焊合金

此合金系在 18-8 型铬镍钢基础上,加入 Mo, V, Si, Mn, W 等元素。它的突出特点是耐蚀性强、抗氧化性好和热强性好,但耐磨料磨损能力不高。主要用于耐腐蚀、耐热零件表面堆焊。加入 Mn 后,显著提高了冷作硬化效果,可用在工作时有冲击作用能产生冷作效果的表面上,如水轮机叶片抗气蚀层、开坯轧辊等。加入 Si, W, Mo, V 等可提高高温强度,在高中压阀门密封面堆焊上应用很广。

八、高速钢堆焊合金

堆焊金属组织类似铸造高速钢,由网状莱氏体和奥氏体转变产物组成;容易产生裂纹,要求预热 500°C 左右;有很高的红硬性和耐磨性;主要用于堆焊切削工具、剪刀等。

九、马氏体合金铸铁堆焊合金

此合金含 C 量一般为 $2\% \sim 4\%$,合金元素总量 $15\% \sim 20\%$ 以下。主要由马氏体+残余奥氏体的树枝状组织和合金碳化物基体组成。平均硬度高达 $50 \sim 66\text{HRC}$,有很好的抗压强度。有一定的耐蚀、耐热和抗氧化性能。较脆,抗冲击性能差。堆焊时裂纹倾向较严重,需预热 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 。常用于混凝土搅拌机、高速混砂机、犁铧、螺旋送料机等零件的堆焊。

十、高铬合金铸铁堆焊合金

此合金含 C 1.5% ~ 4% ,含 Cr 22% ~ 32%。常见的组织为残余奥氏体和共晶碳化物基体上散布有大量柱状 Cr_7C_3 ,后者硬度高达 1700HV 左右。有很高的抗低应力磨料磨损及耐热、耐蚀性能 ,但裂纹倾向大。常用于铲斗齿、泵套、高炉料钟、高温工作锅炉等设备密封面的堆焊。

十一、碳化钨堆焊合金

此合金含 W \geq 45% ,C 1.5 ~ 2%。它有很高的硬度和熔点。实际上 ,它是由大量碳化钨颗粒镶嵌在基体上组成。基体可为铸钢、碳钢、低合金钢、镍基合金、钴基合金等。含 C 3.8% 的碳化钨硬度高达 2500HV ,熔点 2600℃ 左右。堆焊应尽量避免碳化钨颗粒熔化 ;因此 ,采用高频加热和气焊比较有利。这类合金抗磨料磨损性能很高 ,并有一定耐热性。适宜于在带有轻度 and 中等冲击的强烈磨料磨损条件下工作的零件的堆焊 ,如石油钻井钻头、推土机刀刃、切蔗刀刃口、犁铧等 ,但合金脆性大 ,易裂 ,堆焊时应进行预热。

十二、钴基堆焊合金

此合金又称司太立合金 ,一般成分为 C 0.7% ~ 3.0% ,Co 30% ~ 70% ,Cr 25% ~ 33% ,W 3% ~ 25%。堆焊金属的显微组织 ,取决于 C 量及合金成分。亚共晶类的 ,由呈树枝状结晶的 Co - Cr - W 合金固溶体(奥氏体)和固溶体与 Cr - W 复合碳化物共晶的基体组成。过共晶类 ,由粗大的一次 Cr - W 复合碳化物和固溶体与碳化物的共晶组成。这类合金的综合性能最好 ,有很高的红硬性(500 ~ 700℃ 温度下 ,能保持 350 ~ 500HV 的硬度) ,抗磨料磨损、抗腐蚀、抗冲击、抗热疲劳、抗氧化性(可在 1000℃ 温度下工作)和抗金属 - 金属间磨损等性能良好。合金硬度很高 ,可达 1000 ~ 1700HV。含 C ,W 较低的钴基合金 ,主要用于受冲击、高温、腐蚀、磨料磨损条件作用的零件的堆焊 ,如高温阀门、热剪切刀刃、热锻模、热轧孔型等。含 C ,W 较高的钴基合金 ,用于受冲击较小 ,但受强烈磨料磨损、受热、受腐蚀等零件的堆焊。这类合金堆焊时易产生冷裂纹或结晶裂纹 ,用电弧焊及气焊堆焊时 ,要求预热 200 ~ 500℃。含碳量高时 ,要求更高的预热温度。等离子堆焊时 ,一般可以不预热。

十三、镍基堆焊合金

此合金在各类堆焊合金中 ,镍基合金的抗金属 - 金属间摩擦磨损的性能最好 ,而且

具有很高的耐热性、抗氧化性、耐腐蚀性等。镍基合金易熔化,工艺性能较好,常应用于高温高压蒸气阀门、化工设备阀门、炉子元件、泵的柱塞等零件的堆焊。有 Ni-Cr-B-S(科尔蒙合金),Ni-Cr-B-Mo-W(哈氏合金),Ni-Cu(蒙乃尔合金)及 Ni-C(涅克洛姆合金)等类型。科尔蒙合金硬而脆,不易拔制焊丝,一般制成铸造焊丝、管状焊丝或药芯焊丝,用气焊、电弧焊、等离子焊等进行堆焊,并要求预热及缓冷。哈氏及蒙乃尔合金分别对氢氟酸、盐酸、硫酸和 10% 沸腾 H_2O_4 、沸腾 NH_4Cl 溶液有很高的耐腐蚀性。前者主要用于耐强腐蚀、耐高温的金属-金属间摩擦磨损零件的堆焊,后者则主要是耐腐蚀零件的堆焊。涅克洛姆合金堆焊金属组织为奥氏体,硬度低,韧性好,能受冲击载荷,具有优良的高温抗氧化性能,多用于堆焊炉子元件。

十四、铜基堆焊合金

铜基堆焊合金有良好的耐蚀性和低摩擦系数,适用于堆焊轴承等金属-金属间摩擦磨损零件和耐腐蚀零件。常在钢或铸铁上堆焊制成双金属零件或修复磨损及缺损零件。铜基合金不宜在磨料磨损及温度超过 $200^{\circ}C$ 的条件下工作。常用的堆焊合金有铝青铜、锡青铜、硅青铜,也有用黄铜、白铜、紫铜进行堆焊的。一般都是拔制成焊丝进行气焊、电弧焊、等离子弧焊等堆焊。铝青铜强度高,耐腐蚀,金属-金属间摩擦磨损性能好,常用于堆焊轴承、齿轮、涡轮以及耐海水、弱酸、弱碱腐蚀的水泵、阀门、船舶螺旋桨等。铝铁青铜(如含 Al4.5%,Fe4%)可用于堆焊冲压软钢和不锈钢的冲模和冲头,也可用于海水中工作的零件、水轮机转子、耐气蚀零件等。硅青铜力学性能较好,冲击韧性较高,耐腐蚀性很高,但减摩性不好,适用于化工机械、管道等内衬的堆焊。黄铜抗腐蚀性差,冲击性能低,但价格便宜,常用于堆焊低压阀门等零件。白铜(Cu-Ni合金,Ni量一般为 5%~30%;Cu70%,Ni30%合金不但强度高,且不产生应力腐蚀)有良好的耐蚀性、耐热性,在海水、苛性钠、有机酸中很稳定,适用于堆焊海水管道、冷凝器、热交换器等零件。

第三节 堆焊材料的选择

堆焊合金可按以下六种情况进行选择。

一、常温下金属与金属间摩擦磨损零件的堆焊

这类零件,如滑动轴承、轴类、火车车轮等,材质一般为中碳钢或中合金钢(如 45,

50 40Cr 钢等)。堆焊的目的是恢复尺寸,并要求硬度与相配合材料的硬度接近。硬度过高时,反而会使相配合的零件加速磨损。一般选用低碳或中碳低合金材料。

二、常温磨料磨损零件堆焊

各种堆焊材料抗磨料磨损的耐磨性有很大差别,起决定作用的是堆焊金属组织中的耐磨相(主要是碳化物相)和基体相的成分、它们的相对数量与分布情况。

(一)受轻度和中等冲击磨料磨损零件的堆焊

推土机铲刃、犁铧、钻探机钻头、球磨机衬板等零件都是在低应力或高应力磨料磨损条件下工作的。岩石、砂土中主要成分石英的硬度高达 1000 ~ 1200HV,所以,堆焊金属中必须均匀分布有大量高硬度的碳化物,才能最有效地抵抗这类磨料磨损。碳化物虽然很脆,但由于所受冲击不大,还是适用的。

其中,合金铸造型堆焊金属抗裂性差,一般应预热 400 ~ 500℃。碳化钨堆焊材料的耐磨性最高。D707 为 H08A 焊芯,药皮过渡碳化钨。D717 为碳化钨管状焊丝。铸造碳化钨合金粉末,可供气焊、电弧焊高频加热等堆焊使用。碳化钨堆焊材料堆焊石油钻头、掘进机滚刀、磨煤机击锤等承受强烈磨损的零件,可大大提高零件的使用寿命。

(二)受气相和液相磨料磨损零件的堆焊

烧结厂抽风机叶轮、粉尘泵阀、挖泥船零件、泥浆泵叶轮、选矿厂螺旋推进器等零件都属于此类。

(三)受严重冲击磨料磨损零件的堆焊

诸如挖掘机斗齿、碎矿机颚板、铁路道岔、拖拉机履带板等。这类零件多采用 Mn13 型高锰钢制造,堆焊时选用 D256, D266 等焊条。高锰钢堆焊金属过热时,晶粒长大,塑性下降。因此,高锰钢堆焊时,不但不能预热,而且要采取小电流、短道焊、断续焊、分散焊,焊后立即浇水冷却或在流动冷水中施焊等措施。焊后还应进行锤击。在磨损表面上(修复)堆焊时,应先将已产生加工硬化的部分磨去,或进行水韧处理(1000℃水淬),或用 Cr - Mn 奥氏体钢条(D277)、Cr - Ni 奥氏体焊条(A107, A207)打底,这些都有助于防止裂纹的产生。必要时,焊接接头焊后可进行水韧处理,以提高其塑性和韧性。

三、受气蚀磨损零件的堆焊

水轮机转轮叶片、导水叶片、座环、水泵、船舶螺旋桨等零件运行时,气蚀(或称空蚀)是主要的破坏形式。这类零件要求材料同时具有强烈抗冲击磨损和抗腐蚀能力。选用介稳定奥氏体不锈钢堆焊焊条,如 D276, D277,是最适宜的。它们的堆焊金属是介稳定

的高锰奥氏体,受到强烈的冲击后,将变为马氏体。同时,较高的含铬量,也使堆焊金属颇耐磨蚀,具有高的抗气蚀能力。这类焊条抗裂性能较好,可采用冷焊或低温预热焊。

四、冷加工工具堆焊

(一)切削刀具堆焊

可选用 D307 等高速钢型堆焊焊条。堆焊金属组织为网状莱氏体 + 奥氏体转变产物。网状莱氏体使堆焊金属层脆性很高,导致焊接时易开裂,使用中易崩刃,因而必须合理选择焊接规范。若堆焊层冷速很慢(预热温度较高或采用连续短道多层焊),网状碳化物多而粗大。冷却较快(预热温度较低或间隙施焊),则网状碳化物数量减少且呈断续状,组织比较均匀。因此,为避免裂纹而进行预热,不宜温度过高,以 $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 左右为宜,小零件可焊后空冷,大零件则应在石棉灰或炉中缓冷。

(二)冷变形模具钢的堆焊

切边模、冷冲模、拉伸模等冷变形模具,工作时承受很大的压力、冲击力和金属间摩擦磨损。要求堆焊金属硬度高、耐磨性好并有足够的强度和韧性。D377(属高碳高铬莱氏体钢)宜于堆焊重负荷、强烈磨损的冷变形模具(如拉伸模),但抗裂性差,要求预热温度不低于 500°C ,焊后 $60 \sim 62\text{HRC}$ 。对一些受冲击较大的模具,如切边模、风动凿子等,应采用含碳低、韧性较好的堆焊材料,如 D322, D327 等。

五、热加工工具堆焊

热冲模、热轧辊、热剪刀刃、热挤压工模具等,在反复受热和冷却、高温磨损、高温冲击等条件下工作,要求堆焊金属具有足够的红硬性、高温耐磨性、耐热疲劳等性能。锤锻模承受很大冲击载荷,常采用 D397(5CrMnMo)。它的堆焊金属中含 C 量较高,淬硬性也高,易产生马氏体而导致裂纹,要求焊前预热 $400 \sim 450^{\circ}\text{C}$,堆焊过程中模体温度不低于 300°C ,焊后保温缓冷。先行退火,加工后再淬硬,一般为 $800 \sim 850^{\circ}\text{C}$ 油淬至 $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 后,立即放入炉中 $520 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 回火,回火组织为索氏体 - 托氏体,硬度 $38 \sim 41\text{HRC}$ 。双金属堆焊锻模寿命与整体合金工具钢锻模相近,而成本较低,能节约大量合金工具钢。热轧辊、热剪刀刃、热顶锻模等,工作时与炽热金属接触时间比锤锻模长,受热更严重,要求堆焊层有更高的回火稳定性和耐磨性,可选用 D337。D337 焊条及 3Cr2W8 焊丝配合 HJ260 或焊剂 150,常用于热变形模具及热轧辊的修复或制造。D802, D812, H111, H112, G201 为钴基合金堆焊材料,有优越的红硬度、高温耐磨性和抗疲劳性能,可用于热锻模、热剪刀刃、热轧辊孔型等热加工工具的堆焊。

六、高温耐磨、耐腐蚀零件的堆焊

阀门密封面、高炉料钟及料斗等零件,长时间处于高温磨料磨损、金属间粘着磨损、高温氧化、介质的腐蚀、热冲击等条件下工作,要求堆焊金属有足够的热硬性、抗擦伤、耐腐蚀、抗热冲击等性能。根据零件工作温度、压力、介质不同,选用不同的堆焊合金和堆焊材料。工作温度低于 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的中温中压密封面,可以碳素铸钢为基体,采用D502、D507、D512、D517等焊条进行堆焊。堆焊层组织为马氏体或马氏体+铁素体,有空淬性,硬度在 $40 \sim 45\text{HRC}$ 以上,耐磨性较好,但耐蚀性不太高,可在水蒸气、石油、稀硝酸、有机酸等弱腐蚀介质中工作。它的抗擦伤性能较差,因此使用寿命不太长。D507抗裂性较好,焊前可不预热。也可用H1Cr13、H2Cr13配合HJ260进行埋弧焊和H1Cr13进行 CO_2 气体保护焊堆焊阀门。工作温度 $< 570 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、工作压力 $\leq 14.185\text{MPa}$ 的中温和高温阀门密封面,可选用D557及D547焊条进行手工电弧堆焊。D557焊条的堆焊层硬度为 40HRC 以上,有较好的耐磨性,可用于 $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 下工作的高温高压阀门堆焊。但焊层性质脆,有时会呈块状剥落,抗裂性也较差,需预热 $300 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 。D547焊条堆焊层脆性较小,可以不预热,然而硬度只有 $270 \sim 320\text{HB}$,耐磨性比D557低,可用在 $540 \sim 570^{\circ}\text{C}$ 以下工作的高温高压阀门堆焊。D567及D577焊条属Cr-Mn奥氏体钢,有强烈的加工硬化效应,抗擦伤及抗冲击性能较高。D577用于工作温度低于 510°C 的中温高压阀门的堆焊。D567用于中温(350°C)中压和低温低压球墨铸铁阀门的堆焊。D667、D642、D646、H101、H103、G303、G304等,属高铬合金铸铁类,堆焊层硬度高、耐磨性好,且在 500°C 以下都能保持较高的硬度,耐蚀、抗氧化性能也好。堆焊时,焊缝极易产生裂纹,要求 500°C 以上的高温预热。堆焊金属加工较困难。主要用于高炉料钟、料斗、柴油机气门、排气机叶片等零部件的堆焊。钴基合金综合性能特别优异,适宜于堆焊高温耐磨、耐蚀零件。D802、H111等堆焊金属硬度较高($40 \sim 47\text{HRC}$ 以上),韧性也较高。D812、H112、H114硬度更高,达 $44 \sim 50\text{HRC}$ 以上,有更高的耐磨性,但韧性降低。这类堆焊合金主要用于 $600 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 左右工作的高温高压阀门和其它零件的堆焊,使用寿命很长。堆焊时要求进行 $300 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 的高温预热,以避免裂纹的产生。焊后也应保温、缓冷。G101、G102等堆焊层有很高的耐磨、耐蚀性能,高于 $600 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 时,红硬性不如钴基合金, $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 以下时,则优于钴基合金。这类合金粉末熔点低、流动性好,堆焊时易稀释,获得成形美观、很薄的焊层,常用于堆焊高温高压阀门等。镍基合金堆焊层抗裂性差,要求焊前高温预热,焊后缓冷。

第四节 手工堆焊的几个要点

一、防止堆焊层的开裂

由于堆焊层与基材金属成分相差较大,线膨胀系数也相差较大,从而引起较大的内应力,使得堆焊层在冷却过程中产生开裂。防止开裂的方法是减小堆焊时的热应力:①对工件进行焊前预热和焊后缓冷。这是防止开裂的主要措施,预热温度随基体含碳量的增高而提高。对于中碳钢 150℃左右即可,对于 T8 钢要 300℃以上。②采用堆焊底层法,即先用塑性好、强度不高的普通焊条进行打底,然后再堆焊高硬度的堆焊层。

二、防止堆焊层硬度偏低

在正确选定堆焊材料的条件下,要防止过分稀释和合金元素的烧损。为此尽量采用小电流、短弧焊。

三、防止基体件变形

对细长轴及大直径小壁厚的零件,为防止焊后变形一般可采用夹具或焊上临时支撑铁,以增大刚度,也可采用预先反变形法、对称焊法或跳焊法。

第四章 埋弧自动堆焊工艺

第一节 埋弧自动堆焊原理

埋弧自动堆焊又称焊剂层下自动堆焊,是埋弧自动焊的一种。其焊剂对电弧空间有可靠的保护作用,可以减少空气对焊层的不良影响。熔渣的保温作用使熔池内的冶金作用比较完全,因而焊层的化学成分和性能比较均匀,焊层表面也光洁平直,焊层与基体金属结合强度高,能根据需要选用不同焊丝和焊剂以获得希望的堆焊层。与手工堆焊相比,埋弧自动堆焊劳动条件好,生产率高 10 倍左右,适于堆焊修补面积较大、形状不复杂的工件。

图 4-4-1 是埋弧自动堆焊原理图,电弧在焊剂下形成。

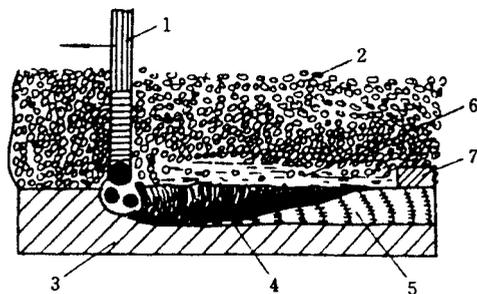


图 4-4-1 埋弧自动堆焊原理图

1—焊丝 2—焊剂 3—基体 4—熔化金属 5—凝固焊层金属 6—熔渣 7—渣壳

由于电弧的高温放热,熔化的金属与焊剂蒸发形成金属蒸气与焊剂蒸气,在焊剂层下造成一密闭的空腔,电弧就在此空腔内燃烧。空腔的上面覆盖着熔化的焊剂层,隔绝了大气对焊缝的影响。由于气体的热膨胀作用,空腔内的蒸气压略大于大气压力。此压力与电弧的吹力共同把熔化金属挤向后方,加大了基体金属的熔深。与金属一同挤向熔池较冷部分的熔渣比重较轻,在流动过程中渐渐与金属分离而上浮,最后浮于金属熔池的上部。因其熔点较低,凝固较晚,故减慢了焊缝金属的冷却速度,使液态时间延长,有利于熔渣、金属及气体之间的反应,可更好地清除熔池中的非金属质点、熔渣和气体,可得到化学成分相近的金属焊层。

第二节 埋弧自动堆焊设备

埋弧自动堆焊设备包括堆焊电源、送丝机构、堆焊机床和电感器。堆焊电源是直流的,具有平硬或缓降外特性,能提供电压 $0 \sim 26\text{V}$ 、电流 $0 \sim 320\text{A}$ 。送丝机构应能实现无级调节,速度一般在 $1 \sim 3\text{m}/\text{min}$ 之间。堆焊机床可根据欲修工件的要求设计,一般要求其主轴转速能在 $0.3 \sim 10\text{r}/\text{min}$ 范围内作无级调节,堆焊螺距在 $2.3 \sim 6\text{mm}/\text{r}$ 内调节。图4-4-2是埋弧自动堆焊设备工作示意图。

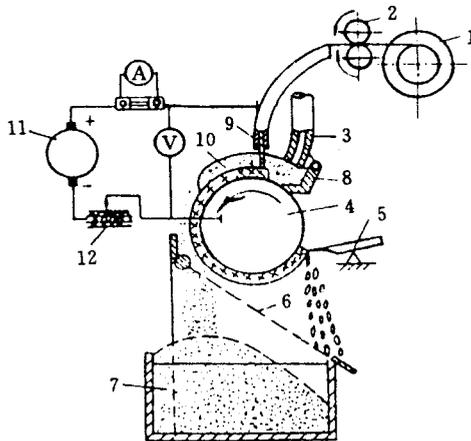


图4-4-2 埋弧自动堆焊设备工作示意图

- 1—送丝盘 2—送丝轮 3—焊剂软管 4—工件 5—除渣刀 6—渣壳帘;
7—焊剂箱 8—焊剂挡板 9—焊丝导管 10—焊剂 11—堆焊电源 12—电感器

第三节 埋弧自动堆焊用材

几种常用的埋弧自动堆焊焊丝见表 4-4-1。常用的焊剂见表 4-4-2。近几年还生产了一些性能更好的焊丝。

表 4-4-1 几种常用埋弧焊丝成分

成分/% 钢号	C	S	Mn	Cr	Ni	S	F
H08	≤0.01	≤0.30	0.03~0.55	≤0.15	≤0.30	≤0.04	≤0.04
H06Mn	≤0.10	≤0.30	0.80~1.10	≤0.15	≤0.30	≤0.04	≤0.03
H15Mn	0.11~0.18	≤0.30	0.80~1.10	≤0.20	≤0.30	≤0.04	0.04
H2Cr13	0.16~0.24	—	0.30~0.60	12~14	≤0.60	≤0.03	≤0.03
H3Cr13	0.25~0.34	—	≤0.60	12~14	≤0.60	≤0.03	≤0.035
H30CrMnSiA	0.25~0.35	—	0.80~1.10	0.80~1.10	≤0.30	≤0.025	≤0.03

表 4-4-2 几种常用焊剂

成分/% 牌号	MnO ₂	SiO ₂	CaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₂	FeO	S	P
焊剂 430	38~47	38~45	5~9	≤6	—	≤5	≤1.8	≤0.10	≤0.10
焊剂 431	34.5~36	40~44	3~6.5	≤5.5	5~7.5	≤4	≤1.8	≤0.10	≤0.10
焊剂 432	36~41	37~42	1.5~4	≤5	≤2	9~12	≤1.8	≤0.10	≤0.08
焊剂 433	44~47	42~45	2~4	≤4	—	≤3	≤1.8	≤0.15	≤0.10

第四节 埋弧自动堆焊工艺规范

埋弧堆焊的工艺规范可根据工件直径从表 4-4-3 中选取。

表 4-4-3 埋弧自动堆焊参考规范

工件直径 /mm	焊丝直径 /mm	堆 焊 规 范		
		电流/A	电压/V	堆焊速度/($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
60	1.2	110 ~ 130	25 ~ 28	3 ~ 5
90	1.6	150 ~ 180	26 ~ 29	4.4 ~ 5.5
120	2.0	170 ~ 200	26 ~ 29	5.5 ~ 6.6
160	2.0	200 ~ 240	27 ~ 30	6.6 ~ 7.7
200	2.0	220 ~ 260	27 ~ 30	7.7 ~ 8.8

第五章 振动电弧堆焊工艺

第一节 振动电弧堆焊基本原理

振动电弧堆焊是工件修复中较广泛应用的一种堆焊方法。其特点是：熔深小，堆焊层薄而均匀，耐磨性较好，工件受热少、变形小，生产率高，成本低等。

振动电弧堆焊的基本工作原理是，焊丝以一定频率和振幅振动而产生电脉冲的自动堆焊。图 4-5-1 是其示意图。图中焊嘴 2 受交流电磁铁 11 和调节弹簧 12 的作用，产生频率为 100Hz 的振动。为了防止焊丝和焊嘴熔化粘结或在焊嘴上结渣，需向焊嘴供给少量冷却液。焊丝可以在较低的电压下(12~22V)，以较小的熔滴稳定、均匀地沉积到工件表面，得到良好的焊层。

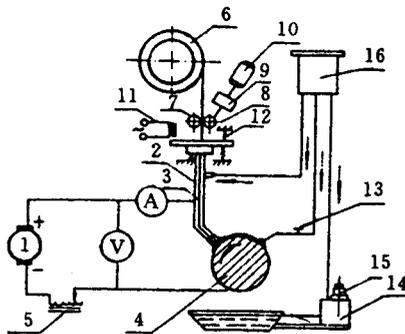


图 4-5-1 振动电弧堆焊示意图

- 1—电源 2—焊嘴 3—焊丝 4—工件 5—电感器 6—焊丝盘；
7—送丝压紧滚轮 8—送丝滚轮 9—减压器 10—送丝电动机 11—交流电磁铁；
12—调节弹簧 13—冷却液供给开关 14—冷却液沉淀箱 15—水泵 16—水箱

第二节 振动电弧堆焊主要设备

堆焊设备主要包括堆焊机床、堆焊机头、电源或电气控制柜、冷却液供给装置及蒸气发生器等附属设备。堆焊机床用以夹持工件,有 ADZ-300 型和 NU-300-1 型两种,也可以自制。堆焊机头用来使焊丝以一定频率和振幅振动,并以一定的速度送入堆焊区。按产生振动的方式,分为电磁式和机械式两类。堆焊电源一般采用直流电源,必须有平硬的外特性。

第三节 振动电弧堆焊工艺规范

振动电弧堆焊规范的选择见表 4-5-1。

表 4-5-1 振动电弧堆焊规范参数选择表

参数名称	选择依据	选取值
电源种类和极性	具有平硬外特性的直流电源,反极性施焊以保证基体金属与焊丝熔合良好	(即工件接负极,焊丝接正极)
电感	堆焊电路中电感控制电弧放电时间长短、短路电流的增长速度和最大值。电感对电压、电流的自动调节不利,会使电源动特性变坏。 选择原则:能消除空程期又不破坏自调作用。电感小时,电弧较短,弧光较弱,金属飞溅严重;电感太大时电弧加长,弧光较强,工作电压、电流值波动较大	一般选择电感 0.6mH 左右,电源为直流发电机时因其绕组已有足够电感可以不再另加
工作电压	电压低于 14V 电弧不稳,高于 30V 时则失去脉冲放电特点。高碳钢焊丝熔点低,工作电压可偏低;低碳钢焊丝工作电压可偏高	高碳钢焊丝选 14~17V 中碳钢焊丝选 17~20V
工作电流	它取决于电源外特性、工作电压、送丝速度、焊丝直径与成分、电路中电阻值等。在平硬外特性电源及等速度送丝情况下电流大小可自动调节。通过电流表的摆动可判断堆焊过程的稳定性	要求电流表摆动不超过 $\pm 10A$

参数名称	选择依据	选取值	
振动频率与振幅	频率低于 50Hz 时则飞溅大、放电次数少、焊接质量差。频率过高则机构磨损严重 振幅一般为焊丝直径的 1.2 倍	一般常用频率为 70 ~ 100Hz , 常用振幅 1.5 ~ 2.5mm	
送丝速度	送丝速度太低则堆焊过程不稳定、焊波不连续,速度过高则起焊困难、飞溅大、熔化不良。一般按经验公式选择 $V_{\text{丝}} = \frac{U_{\text{工作}}}{10} \quad (0.2 \sim 0.4)$ $V_{\text{丝}}$ 为送丝速度(m/min); $U_{\text{工作}}$ 为工作电压(V)(经验证明取 $V_{\text{丝}}$ 为定值,调节工件转速效果较好)	当 $U_{\text{工作}}$ 为 18V 时的 $V_{\text{丝}}$ 值	
		焊丝直径/mm	$V_{\text{丝}}/\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$
		Φ1.4	1.5 ~ 2
		Φ1.6	1.4 ~ 1.7
		Φ1.8	1.2 ~ 1.5
堆焊速度	太高则基体金属熔化不良、结合强度下降、气孔多;太低则工作热影响区大,变形大 选择堆焊速度应同时考虑送丝速度、焊丝直径和堆焊螺距等,并反复实践以确定最佳值	Φ2.0	1.0 ~ 1.2
		一般选 0.3 ~ 0.6m/min	

为提高振动电弧堆焊的质量,应采用各种保护介质,如采用 CO_2 气体保护,所得堆焊层抗裂性能好,硬度均匀,焊接应力和变形小,成本低,生产效率高。

第六章 等离子喷焊与氧乙炔粉末喷焊

第一节 等离子喷焊

等离子喷焊和等离子喷涂一样都是以等离子弧为热源,但前者用的是转移和非转移联合型弧。转移弧用于加热工件使其表面形成熔池,同时,将喷焊粉末材料送入等离子弧中,粉末在弧柱中得到预热,呈熔化或半熔化状态被焰流喷射至工件熔池里,充分熔化并排出气体、浮出熔渣。随着喷焊枪和工件的相对移动,合金熔池逐渐凝固,形成合金熔焊层。

一、等离子喷焊特点

等离子喷焊的特点是:

- ①喷焊层成形平整、光滑,尺寸可得到较精确的控制。一次喷焊可控制宽度 3 ~ 40mm,厚度 0.25 ~ 8mm,这是其它堆焊法难以实现的。
- ②喷焊层稀释率低,可控制在 5% 以下。
- ③焊层成分和组织均匀。
- ④等离子弧温度高,可进行各种材料的喷焊,尤其适用于难熔材料的喷焊。
- ⑤工艺稳定性好,易于实现喷焊过程的自动化。
- ⑥成本较高。

根据以上特点,目前等离子喷焊主要用于修补那些对焊层质量要求较高的工件,诸

如高温耐磨件、强腐蚀介质耐磨件及承受强负荷冲击、冲刷的工件。

二、等离子喷焊设备

由于等离子喷焊对工艺程序和规范的控制要求较严格,因此要求有良好的设备。等离子粉末喷焊设备由焊接电源、电气控制系统、喷焊枪、供粉系统、气路系统、水冷系统和机械装置等部分组成。其中大部分与等离子喷涂设备相类似,只是多了一个摆动机构,且主电路、喷焊枪等离子喷涂有一些差别。图 4-6-1(A)是该设备示意图,图 4-6-1(B)表示不同类型等离子弧的喷嘴结构。

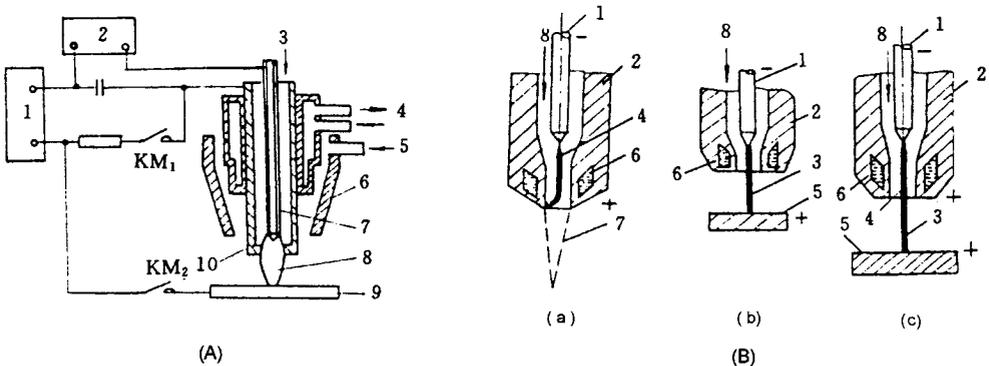


图 4-6-1 等离子喷焊系统示意图

(A)大电流等离子弧焊接系统示意图

1—焊接电源 2—高频振荡器 3—离子气 4—冷却水 5—保护气 6—保护气罩;
7—钨极 8—等离子弧 9—工件 10—喷嘴 KM_1 、 KM_2 —接触器触头

(B)不同类型等离子弧的喷嘴

(a)非转移型 (b)转移型 (c)联合型;

1—钨极 2—喷嘴 3—转移弧 4—非转移弧 5—工件;
6—冷却水 7—弧焰 8—离子气

三、等离子喷焊工艺

喷焊工艺主要包括以下参数:

(一)非转移弧和转移弧的电流

非转移弧对喷焊过程的稳定性和熔敷率都有较大影响,为提高合金粉末在弧柱中的预加热效果,减少传给工件的热量,以降低熔深,喷焊中保留非转移弧是有益的。但其电流大小要适当。电流过大,会造成喷嘴冷却强度不够,不利于对电弧的压缩。转移弧是

喷焊的主要热源,电压和电流的规范是决定喷焊层质量的主要参数。要得到较大的熔敷率和较小的冲淡率,则需根据工件大小、焊层厚度和宽度来适当选择转移弧电流值。

(二)喷焊速度与送粉量

提高喷焊速度,焊层变薄,熔深减小,稀释率降低。若过快,会出现未焊透、气孔等质量缺陷。增加送粉量,焊层变厚,熔深减小,焊层稀释率降低。送粉量过大还会造成熔化不好,严重飞散,成形恶化。

(三)喷焊枪的摆动频率和摆幅

摆动频率要保证电弧对喷焊面均匀加热,避免焊道出现锯齿状。摆幅按一次焊道宽度要求确定。

(四)工作气体

工作气体包括离子气、送粉气和保护气。离子气是等离子弧的介质,其流量大小对电弧的稳定性和压缩效果有很大影响。流量过小,对电弧压缩不好,造成电弧不稳定;流量过大,则电弧呈刚性,使基体熔深增大、稀释率增大。一般采用柔性弧,流量选取 $6 \sim 9\text{L}/\text{min}$ 为宜。送粉气过小,会发生堵塞,过大则会干扰电弧。一般使送粉量控制在 $20 \sim 100\text{g}/\text{min}$ 为宜。保护气流量一般选离子气流量的 $1 \sim 2$ 倍。

(五)电极内缩量 and 喷距

电极内缩量一般为喷嘴孔道长度再加 2.5mm 。喷距一般按焊层厚薄和弧电流大小在 $6 \sim 18\text{mm}$ 之间调整。

等离子喷焊系统示意于图4-6-1。

第二节 氧-乙炔火焰金属粉末喷焊

一、火焰喷焊原理

氧-乙炔火焰粉末喷焊是以氧-乙炔焰为热源,把自熔性合金粉末加热到熔化或半熔化状态后,喷洒到工件表面上,再以重熔处理,使之形成一层具有特殊性能、致密结合牢固的焊层。喷焊层与基体之间结合主要是扩散型冶金结合,结合强度是一般喷涂结合强度的10倍左右。

二、火焰喷焊的特点

氧-乙炔焰金属粉末喷焊的特点是：

- ①基体不熔化,焊层不被稀释,可保持喷焊合金的原有性能。
- ②可根据工件的要求选用各种性能粉末,如果选择得当,可得到理想的强化表面。
- ③喷焊层与基体结合牢固。
- ④喷焊层表面光洁,厚度可控制在 $\pm 0.2\text{mm}$ 。
- ⑤设备简单,施工方便,适于各种钢、铸铁及铜合金工件的表面强化。

三、火焰喷焊设备

氧-乙炔焰金属粉末喷焊使用的设备主要有:金属粉末喷炬、氧气瓶、乙炔发生器或乙炔瓶等。金属粉末喷炬,按送粉量和火焰强度的大小,分为大、中、小三个型号。

四、火焰喷焊工艺

氧-乙炔火焰金属粉末喷焊的工艺流程是:表面预加工→预热和预保护→喷粉和重熔→喷熔后处理。

(一)表面预加工

除去待修表面的疲劳层、电镀层、氮化层、污染层等,预加工粗糙度可适当高些。

(二)预热和预保护

为了活化喷焊表面、去除水气、改善喷焊层与基体的结合,喷前应预热。预热温度碳钢为 250°C ,淬火倾向大的钢材为 300°C 左右。为了防止待喷部位的氧化,可以先喷 0.1mm 厚的粉末作保护层,因为合金中的B、Si元素有保护作用。

(三)喷粉与重熔

有一步法和二步法。一步法即边喷边熔化法;二步法将喷粉和熔化分两步进行:一步法适于对小面积或大厚度修补面的喷焊,二步法适于回转件和大面积喷焊。

(四)喷熔后处理

一般工件喷熔后,可放入石棉灰中缓冷,要求高的可放入 $750\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的炉中随炉冷却。

常用喷焊粉末分镍基、钴基和铁基。

第七章 其他堆焊工艺

第一节 气体保护堆焊工艺

气体保护堆焊法是用某种保护性气体在焊接的熔池周围造成一个厚的气体层,以屏蔽大气主要是氧气对熔化金属的浸蚀。气体保护焊属于明弧焊,可以用手工、自动或半自动焊来完成。根据所使用的电极,分为熔化极气体保护堆焊和非熔化极气体保护堆焊两种。前者是以焊丝为电极,后者是电极电弧熔化→基体和外加的焊丝以形成熔池。

作为保护气体通常多采用 CO_2 或氩气,但也可采用水蒸气或混合气体。

气体保护堆焊的特点是:焊层氧化轻,质量高,效率高,热影响区较小,明弧便于施工观察。

一、 CO_2 气体保护堆焊

CO_2 气体保护焊是以廉价的 CO_2 气体为保护介质。焊层抗锈、抗裂能力强,可抑制氢的有害作用。焊机一般采用平硬的外特性电源,能使电弧自动调节,有足够的灵敏度。熔滴短路过渡时,确保电弧电压变动小,以保持堆焊过程的稳定。此外电源还必须有良好的动特性,即短路电流的增长速度要合适,要有足够的短路峰值电流和足够的空载电压恢复速度。焊枪是专用的,通过该枪把电流和保护气送到焊丝端部并引导焊丝送向熔池。送丝机构把焊丝迅速地送入焊枪。焊丝也是专用的,要求有足够的脱氧能力,并能提供合金元素,以弥补飞溅烧损对合金元素的损失。目前主要用于堆焊低碳钢和低合金

高强度钢。

堆焊工艺主要包括堆焊电流、焊接速度和焊接回路电感等项。焊接电流一般按焊丝直径大小选择,当 $\phi = 1.2\text{mm}$ 时,为 $90 \sim 200\text{A}$ 。焊接速度不宜超过 30m/h ,一般为 $20 \sim 30\text{m/h}$ 。极性一般选用直流反接,即基体接负极,焊丝接正极。回路电感值是影响焊接过程稳定性及焊缝熔深的主要因素。当焊丝直径为 $0.6 \sim 1.2\text{mm}$ 时,回路电感值取 $0.05 \sim 0.40\text{H}$ 较合适。电感值过大,熔滴短路后电流不能及时增强,成形不好;过小,短路电流增强过快,造成细颗粒飞溅。

二、氩气保护堆焊

利用氩气为保护气体的堆焊称氩气保护堆焊,显然氩气的保护性能大大优于 CO_2 气,但成本高,且引弧比较困难,目前主要用于堆焊易氧化的稀有金属、高合金钢及特殊用钢和有色金属。

氩气保护堆焊分熔化极和钨极两种。按操作方式有手工、半自动和自动三种。

堆焊设备较为复杂,一般由电源、供气系统、控制箱、焊枪、送丝机构和行走机构等组成。钨极氩弧焊机的直流电源应有高频发生器,用以引弧;交流钨极焊机应有消除直流分量的装置,并有高压脉冲发生器来引弧和稳弧。

第二节 电渣堆焊

这是利用特殊电渣的电阻热熔化堆焊材料及基体金属形成熔池的一种堆焊方法。

电渣堆焊的最大特点是一次可以堆焊很大的厚度,熔敷率高,可以采用实心焊丝、管状焊丝、板极或带板进行堆焊,适用于堆焊厚度较大,表面形状简单的大、中型零件,但由于过热严重,焊后必须进行热处理。

第五篇

金属表面着色新工艺、新技术

第一章 金属表面着色原理

第一节 概 述

金属表面彩色化是近年来表面科学技术研究与应用最活跃的领域之一。我国在 20 世纪 70 年代后期以来相继在化学染色和电解着色等方面开展工作,虽然和工业发达国家还有差距,但经过科技工作者的努力,在铝、铜及其合金和不锈钢的表面着色方面已积累了大量经验,并均已形成规模生产。随着装饰行业的不断发展,对彩色金属的需求量也必将越来越大,金属的表面着色技术也将得到越来越多的应用。

以铝为例来说明。

铝及其合金阳极氧化膜着色的方法主要分为电解发色、化学染色与电解着色三种方法。电解发色是阳极氧化和着色过程在同一溶液里完成,在铝合金上直接形成彩色的氧化膜,因此,电解发色法也称之为电解着色一步法。化学染色法是染料被吸附在膜层的孔隙内而着色。电解着色法是将经过阳极氧化的铝或铝合金放入含有重金属的盐类溶液中进行电解着色,也常称为电解着色二步法。由于这三种方法的着色机理不同,发色体沉积的部位也互不相同(见图 5-1-1)。对电解发色法,因电解液和铝材的不同,发色体在多孔层整体中,或发色体的胶体粒子分布多孔层整体中;对化学染色法,发色体沉积在氧化膜孔隙上部;电解着色时,金属发色体沉积在多孔层的孔隙底部。

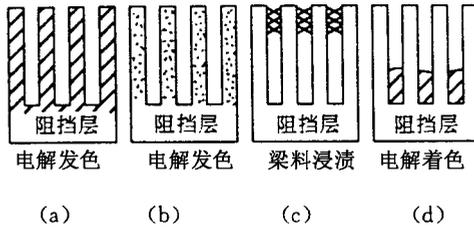


图 5-1-1 不同着色方法发色体沉积的部位
(a)(b)电解发色法 (c)化学染色法 (d)电解着色法

第二节 电解发色法

电解发色是由于光线被膜层选择吸收了某些特定的波长,剩余波长部分被反射引起的。选择吸收与合金元素在膜层中的氧化状态以及电解液成分与氧化膜中物质的结合状态有关。

电解发色膜产生颜色的原因,虽然有种种解释,但似乎无明确结论。材料成分、溶液种类、氧化膜厚度以及操作条件等都对它有重要影响。

第三节 化学染色

铝制品的阳极氧化膜用有机和无机染料浸渍后都能进行染色。最适合于染色的氧化膜,是经硫酸阳极氧化而得到的氧化膜。大多数铝及其合金经硫酸阳极氧化后形成的是无色而又透明的膜,并有适当的厚度和一定的孔隙率及吸附性。

关于有机染料的着色机理有三种解释:

- (1)有机染料分子与膜内铝的化合物发生化学结合;
- (2)膜的主要成分氧化铝物理吸附,即氧化膜孔隙中物理吸附了沉淀的色料;
- (3)机械填充于膜的微孔之中。

第四节 电解着色法

电解着色法是指铝或铝合金经阳极氧化后浸入到更贵的金属盐溶液里,通过使用交流电进行极化或用直流电进行阴极极化来进行着色的一种方法。采用的方法有直流阴极电流法、交直流叠加法、脉冲氧化法、直流周期换向法、间断阴极电流法、不对称交流法等。着色过程示意如图 5-1-2。

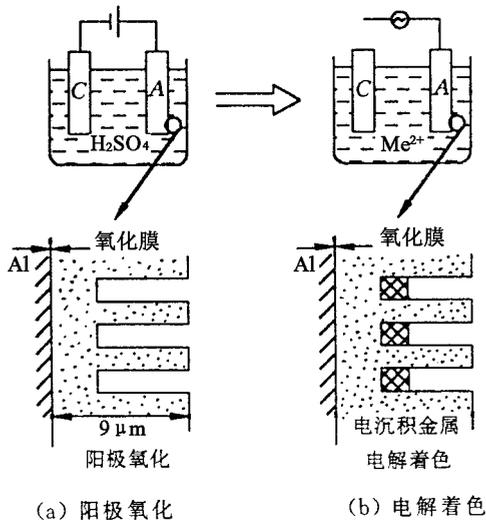


图 5-1-2 电解着色过程示意图

铝及铝合金能被着色是因为电解的结果使 Ni、Sn、Cu、Ag 等以金属的形式沉积在孔里所致。由于电沉积金属颗粒直径是不均匀的,使得散射光的波长范围很宽,氧化膜看起来呈棕色。当着色时间比一般着色时间更长时,有更多的金属沉积,且金属胶体的粒径分布更广,氧化膜呈黑色。当金属胶体的粒径分布很狭窄时,可以产生像蓝、绿或红色这样的基色。另外,电沉积金属的粒径分布随着金属种类的不同而不同,用硫酸镍可以得到粉红色、绿色、紫色和蓝色。铝在较低电压下进行硫酸阳极氧化时,阻挡层薄,阻挡厚度差别也很小,这时电沉积的粒度均匀,散射光的波长范围很窄,氧化膜呈粉红、红、绿或蓝色。

第二章 铝和铝合金的着色工艺

第一节 化学染色

氧化膜的染色可以用有机染料,也可以用无机染料。但从染色的牢固程度、上色速度、操作方法、色彩鲜艳程度及染色使用期等方面考虑,有机染料都比无机染料染色优越得多,因此,实际生产中大多使用有机染料。在铝氧化膜上进行有机染料染色时,可以用染毛、丝、棉纺织品的酸性染料,也可以用碱性染料、茜素染料、复合金属染料,以及各种直接染料和活性染料。所获得的色调主要取决于氧化膜的性质及染料分散作用的程度,而所得的色彩的耐光性基本决定于所使用的材料、膜的氧化方法及染色后的封闭处理。膜对染料的吸收与溶液的 pH 值、膜的水化程度、膜层的晶粒尺寸有关。膜的水化程度高,其化学活性亦高,膜的晶粒愈细,对染料的吸收愈好。

染色处理应在氧化之后立即进行。染色前,铝或铝合金制品应用冷水仔细清洗,并且不可用手触摸制品表面。如在进行染色之前,经氧化后的铝或铝合金制品放置的时间较长,则应在稀硝酸中浸数秒到数分钟(活化),以提高氧化膜的染色性能。活化处理后的零件要先在流动的水里充分清洗,接着在蒸馏水或软化水里清洗,然后进行浸渍着色。着色后仔细进行清洗和封闭,表 5-2-1 给出了常用的有机染料染色工艺规范。

表 5-2-1 有机染料染色配方及工艺规范

颜色	染料名称	浓度(g/L)	时间(min)	温度(℃)
黑色	(1) 苯胺黑	5~10	15~30	60~70
	(2) 酸性粒子元 NBL 冰醋酸(98%)	12~16 0.8~1.2(mL/L)	15~30	60~70
	(3) 酸性毛元 ATT	10~12	10~15	60~70
红色	(1) 酸性红 GR	5	2~10	室温
	(2) 直接锡利桃红 G	2~5	1~5	60~70
	(3) 铝红 ZBLW	2~5	2~5	室温
	(4) 酸性红 B 冰醋酸(98%)	4~6 0.5~1(mL/L)	15~30	15~40
蓝色	(1) 直接耐晒蓝	3~5	15~20	室温
	(2) 酸性萘醌蓝	5	5~15	50~60
	(3) 直接锡利翠蓝	2~5	1~5	60~75
	(4) 铝蓝 LLW	2~5	2~5	室温
	(5) 活性艳蓝	5	1~5	室温
绿色	(1) 酸性绿	5	15~20	70~80
	(2) 直接耐晒翠绿	3~5	15~20	室温

第二节 电解着色

长期以来,铝及其合金阳极氧化膜着色一直采用化学法染色。为改善和提高铝及其合金制品的各种性能和装饰效果,近十年来开始广泛应用电解着色。电解着色的铝及其合金颜色典雅,具有优良的抗变色能力和耐蚀性能,表面具有与硫酸阳极氧化膜相同的硬度和耐磨性能。

常用的电解着色工艺是把硫酸阳极氧化的铝及其合金的制品,放入含有重金属盐类的溶液中,进行交流电解着色。所用溶液不同,所得的颜色也不同;电解着色的时间、电流和电压不同,颜色的深浅也不一样。

一、电解着色用溶液

电解质主要采用不同金属盐类,获得膜层色泽也不同。下面是几种常用的金属盐。

(一) 锡盐电解液

可形成古铜色和黑色的膜层。电解液的基本成分是硫酸亚锡及硫酸,锡盐分散能力

好,色调均匀,但锡易氧化和水解沉淀,导致着色液不稳定。为了减少 Sn^{2+} 氧化,必须加入稳定剂。

(二)镍盐电解液

可形成古铜色和黑色的膜层。电解液的主要成分是硫酸镍,同时镍本身是一种强磁性物质,可用来作磁性皮膜。该膜耐热性好,缺点是形状复杂的零件存在着色不均匀的问题,必须加入促进剂、稳定剂才能形成均匀古铜色。

(三)铜盐电解液

电解液的主要成分是硫酸铜及硫酸。该电解着色液获得膜层是红色至咖啡色的,成本低,耐光性好,但耐蚀性较差,所以应用不广。

(四)银盐电解液

电解液的主要成分是硝酸银。该电解液中所获得的膜层是金黄色或黄绿色的,该镀液操作严格,对杂质敏感性强。例如,含 Cu^{2+} 200mg/L 膜层颜色偏红, Cl^- 进入电解液,即与 A 旷生成 AgCl ,造成着色困难。

(五)混合盐电解

液本电解液是以镍盐为主,以锡盐作添加剂的混合着色液。它综合了镍盐价廉、稳定,锡盐分散能力好的优点,克服了各自的缺点,可获得咖啡色、古铜色、黑色。

除上述几种金属盐电解液外,还有铁盐、锌盐、硒盐等配成的电解液。

二、着色添加剂

在电解着色液中,必须加入添加剂,主要稳定电解着色液,促进着色膜色泽均匀,延长电解液着色寿命。广泛的应用有:硫酸铝、葡萄糖、EDTA、硫酸铵、酒石酸、邻苯三酚,以及市场供应组合添加剂 GKC 等。

三、电解着色工艺

表 5-2-2 给出了几种典型的电解着色工艺规范。

表 5-2-2 电解着色溶液的配方及工艺条件

成分(g/L)	温度(°C)	交流电压(V)	pH 值	时间(min)	颜色
硫酸镍 硫酸镁 硫酸铵 硼酸	20	7~15	4.4	2~15	青铜色→黑色

成分(g/L)	温度(°C)	交流电压(V)	pH 值	时间(min)	颜色
硫酸亚锡 5 ~ 10 硫酸镍 30 ~ 80 硫酸铜 1 ~ 3 硼 酸 5 ~ 50	20	10 ~ 25		1 ~ 5	古铜色
硫酸钴 25 硫酸铵 15 硼 酸 25	20	17	4 ~ 4.5	13	黑色
硫酸铜 35 硫酸镁 20 硫 酸 5	20	10	1 ~ 1.3	5 ~ 20	紫色
硝酸银 0.5 ~ 1 硫酸锰 10 硫 酸 6 ~ 10	20	8 ~ 10		1 ~ 5	金黄色
硫酸亚锡 15 硫酸铜 7.5 硫 酸 10 柠檬酸 6	20	4 ~ 6	1.3	1 ~ 8	红褐色→黑色

操作条件的影响：

1. 温度。随着溶液温度升高,离子扩散速度加快,色调加深,温度低,则着色速度慢。但温度过高,会加速亚锡盐水解。
2. 搅拌。采用机械搅拌,色调均匀性和重现性要好。不宜采用空气搅拌,它将导致亚锡盐氧化和沉渣泛色,影响着色稳定性。

第三章 不锈钢的着色工艺

第一节 概 述

在不锈钢表面形成彩色的技术很多,大体有以下6种:化学着色法、电化学着色法、高温氧化法、有机物涂覆法、气相裂解法及离子沉积法。本文将着重介绍不锈钢的化学着色法。

化学着色法制备彩色不锈钢的过程包括前处理、化学着色和后处理等三部分。工艺流程为:清洗→碱性除油→清洗→电解抛光→清洗→活化→清洗→坚膜→清洗→封闭→清洗→热风吹干→成品。

第二节 化学着色

化学着色法是将不锈钢零件浸在一定的溶液中,因化学反应而使不锈钢表面呈现出色彩的方法。化学着色法分为四种:碱性着色法、硫化法、重铬酸盐氧化法和酸性着色法。应用最广泛的是酸性着色法。

酸性着色法是经过活化的不锈钢在含有氧化剂的硫酸水溶液中进行着色。这种方法着色控制容易,着色膜的耐磨性较高,适合进行大规模生产。著名的因科法(INCO)就

是属于酸性着色法。酸性着色法的主要配方和工艺条件见表 5-3-1。

表 5-3-1 不锈钢酸性着色法的配方和工艺条件

配方(g/L)及工艺条件	1	2	3
硫酸	490	550 ~ 640	1100 ~ 1200
铬酐	250		
重铬酸钾		300 ~ 350	
偏钒酸钠			130 ~ 150
温度(°C)	70 ~ 90	95 ~ 102	80 ~ 90
时间(min)		5 ~ 15	5 ~ 10

其着色机理为 :使不锈钢表面形成透明氧化膜 ,当入射光与反射光在膜层中产生干涉时会发出某种色光。在 0.15 ~ 0.4 μ m 之间改变膜层厚度时 ,便可得到不同的颜色。

表 5-3-1 中配方 1 随着膜厚的增加所显示色彩变化为 :棕色→蓝色→金黄色→红色→绿色。配方 2 随着膜厚的增加所显示色彩的变化为 :浅棕→深棕→浅蓝(或浅黑)→深蓝(或深黑)。配方 3 的彩色膜为金黄色。

第三节 坚膜处理

不锈钢经着色处理后 ,虽然能获得鲜艳的彩色膜 ,但获得的膜层组织疏松多孔 ,孔隙率为 20% ~ 30% ,膜层也很薄 ,不耐磨且容易被污染 ,因此 ,必须进行坚膜处理。

坚膜处理又可分为化学坚膜和电解坚膜 ,其配方及工艺条件如表 5-3-2 所示。

表 5-3-2 坚膜处理的配方及艺条件

配方(g/L)及工艺条件	化学坚膜	电解坚膜
重铬酸钾	15	
氢氧化钠	3	
铬酐		250
硫酸		2.5
pH 值	6.5 ~ 7.5	
阴极电流密度(A/dm ²)		0.2 ~ 1
阳极		铅板
温度(°C)	60 ~ 80	室温
时间(min)	2 ~ 3	5 ~ 15

第四节 封 闭

着色膜经坚膜处理后,其硬度、耐磨、耐蚀性能得到改善,但表面仍为多孔,容易被污物沾染。若着色后,先经电解坚膜处理,随后再用1%的硅酸盐水溶液在沸腾条件下浸渍5min,将使多孔膜封闭,且耐磨性能得到进一步提高。

坚膜和封闭处理是使彩色不锈钢具备耐磨、耐蚀和耐沾污等性能的重要步骤。

第四章 铜及铜合金的着色工艺

第一节 概 述

在纯铜或黄铜上进行化学氧化着色可以生成很丰富的色彩。这主要是由于铜的化合物较多,例如 CuS 、 Cu_2S 、 CuO 、 Cu_2O 、 CuCl_2 、 CuCO_3 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ 、 CuCO_3 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 以及 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等,它们具有不同的颜色。但实际应用中,铜和铜合金着色以黑、绿、蓝以及古铜色等色调为主。

具体着色时,对纯铜要求并不高,一般市售含量在 99% 以上的纯铜均可使用。但对于黄铜要求较高,成分为含铜 68% ~ 80%,含锌 32% ~ 20% 的黄铜材,其氧化着色的效果比较理想。低于或高于这个比例的基材,其氧化着色的效果不太理想。

第二节 纯铜的着色

此处仅介绍纯铜的着黑色工艺。纯铜表面在向黑色转化过程中,一般先经过褐色、蓝色等变化过程。表 5-4-1 列出了纯铜表面着黑色的溶液成分及工艺规范。

表 5-4-1 中所述方法处理后的零件如要露出部分铜基体的原色,达到仿古铜的效果,可以通过滚抛的方法进行处理。大的零件可用抛布轮进行局部抛磨,小零件可用木

质滚桶进行滚磨,最后可在零件表面罩上有机防护膜,以保护色泽的持久性。

表 5-4-1 纯铜氧化着色溶液的配方及工艺条件

溶液成分(g/L)	温度(℃)	时间	备注
硫化钾 10	< 80	4 ~ 5 min	溶解硫化钾时,在水中先加入一些氢氧化钠或氨水,使溶液呈弱碱性
过硫酸钾 10 ~ 15 氢氧化钠 40 ~ 60 钼酸铵 18 ~ 25	55 ~ 70	数分钟	配制时应先将氢氧化钠溶液加热至 100℃,然后再将过硫酸钾加入溶解,颜色是深黑色而富有光泽,是较为理想的着色工艺
氢氧化钠 100 ~ 150 钼酸钠 0.5 ~ 2	70 ~ 90	20 ~ 30 min	

第三节 黄铜的着色

由于黄铜有着它的特殊化学性质和其天然的色泽,故它在氧化着色后色泽更加丰富多彩。表 5-4-2 给出了具体的溶液成分和工艺规范。

表 5-4-2 黄铜氧化着色溶液的配方及工艺条件

溶液成分(g/L)	温度(℃)	时间	备注
碱式碳酸铜 70 ~ 100 钼酸铵 15 ~ 30 氨水(25%) 140 ~ 180mL/L	25 ~ 35	8 ~ 15 min	膜层光亮呈深黑,是黄铜黑化处理的理想溶液。使用一段时间后应添加氨水
碱式碳酸铜 40 氨水(25%) 200mL/L	15 ~ 30	10 ~ 20 min	
醋酸铅 30 ~ 40 硫化硫酸钠 15 ~ 26	80 ~ 100	数分钟	此为着蓝色的配方,但随着氧化时间的增加会出现不同的色彩,可根据不同要求自行掌握氧化时间
硫酸镍铵 55 ~ 70 硫化硫酸钠 55 ~ 70	40 ~ 50	数分钟	为着古绿色的配方
氯化铵 300 醋酸铜 200	室温	数分钟	

溶液成分(g/L)		温度(℃)	时间	备注
高锰酸钾	6~8	80~90	数分钟	此为着巧克力色的配方
硫酸铜	70~90			
硫酸镍铵	12~18			
硫酸铜	25	100	数分钟	
硫酸镍铵	25			
氯酸钾	25			

第五章 镍与镍合金的着色和染色工艺

第一节 镍及其合金的着色

镍及其合金的着色方法有化学法(加热法)和电化学法(阴极沉积出彩色膜)以及电镀方法,工艺规范见表 5-5-1。

表 5-5-1 镍与镍合金着色工艺规范

颜色	溶液组成 (g/L)	电压 (V)	电流密度 (A/dm ²)	温度 (°C)	时间 (min)	pH	备注
黑色	硫酸镍镍 NiSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O] 62.5 硫酸锌 (ZnSO ₄ ·7H ₂ O) 78 硫氰酸钠 (NaCNS) 156	2~4	0.5	室温	3~5		3min~5min 为黑色膜 若电镀时间长,得普通镍色调
灰色	亚砷酸 (H ₃ AsO ₃) 32 氢氧化钠 (NaOH) 75 氰化钠 (NaCN) 2	3~4		室温	5		
蓝黑色	硫酸镍 (NiSO ₄ ·7H ₂ O) 25 g 硫酸铜 (CuSO ₄ ·5H ₂ O) 6 g 盐酸 (HCl, d = 1.19) 2000 mL 亚砷酸 (H ₃ AsO ₃) 200 g						先用 100mL 盐酸溶解亚砷酸,然后依次加入其他药品,采用阴极电解
褐色	加热法			500~600	25s~45s		在机油中急冷
彩色	氯化镍 (NiCl ₂ ·6H ₂ O) 75~80 氯化锌 (ZnCl ₂) 30~35 氯化铵 (NH ₄ Cl) 30~35 硫氰酸铵 (NH ₄ CNS) 13~15		0.1~0.2	20~25	3~5	5~6	彩色膜的色泽随时间的变化为:黄→橙→红→棕红→褐蓝→灰黑

颜色	溶液组成 (g/L)	电压 (V)	电流密度 (A/dm ²)	温度 (°C)	时间 (min)	pH	备注
古铜色	硫酸镍 (NiSO ₄ ·7H ₂ O)	80	0.1	35	60	5.5	采用滚镀, 镀后在木屑中滚动, 摩擦中增着色效果, 干燥后需涂罩光漆
	硫酸镍铵 [NiSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O]	40					
	硫酸锌 (ZnSO ₄ ·7H ₂ O)	40					
	硫氰酸钾 (KCNs)	20					

第二节 镍的染色

一、电泳法染金黄色

电泳法染金黄色的工艺规范如表 5-5-2 所示。

表 5-5-2 镍层染色工艺规范

组成	电压 (V)	时间 (min)	阳极	涂后处理
无色环氧系阳离子型涂饰液(不挥发成分 10%)	100	1	不锈钢	200°C 25min

二、荧光镀镍

荧光镀镍是光亮镍的染色, 用此法得到染料分子与亮镍共析的复合镀层。表面呈现荧光染料粒子(2.5μm~5.5μm)的颜色, 在紫外光的照射下粒子能发出强烈的荧光,

染色工艺流程为: 镀底层→清洗→镀“荧光染料-亮镍”的复合镀层→清洗→镀薄亮镍(~5μm)→清洗→烘干。镀薄层亮镍是为了加固复合镀层。荧光镀镍工艺规范见表 5-5-3。

表 5-5-3 荧光镀镍工艺规范

配方号	溶液组成 (g/L)	电流密度 (A/dm ²)	温度 (°C)	备注
1	硫酸镍 (NiSO ₄ ·7H ₂ O)	210	2~3	45~55
	氯化镍 (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	48		
	硼酸 (H ₃ BO ₃)	31		
	萘二磺酸	6		

第五篇 金属表面着色新工艺、新技术

配方号	溶液组成(g/L)	电流密度 (A/dm ²)	温度(℃)	备 注
2	丁炔二醇 0.086 十二烷基硫酸钠 0.1 ~ 0.2 表面活性剂 少量 荧光染料 250	2 ~ 3	45 ~ 55	用机械搅拌 ;用 不锈钢旋转阳极 ; 采用三聚氰胺树 脂系荧光染料 ,常 用柠檬黄 ,橙黄及 桃红等

第六章 锌及其合金着色和染色工艺

第一节 锌及其合金着色

锌及其合金的着色方法有铬酸盐法(即钝化)、硫化物法和置换法。此外,锌合金还可用间接方法着色。

镀锌层进行铬酸盐钝化处理后,在锌层表面生成一层稳定性高、组织致密的钝化膜。钝化膜主要成分是三价铬化合物,一般呈绿色,其次是六价铬化合物,一般呈黄色或橙色,两者一起形成彩虹色。随钝化膜厚度减薄,膜的色彩变化为红褐色→玫瑰红色→金黄色→橄榄绿色→绿色→紫红色→浅黄色→青白色。钝化工艺有彩色钝化、白色钝化、黑色钝化及五酸草绿色钝化。

锌着色工艺规范列于表 5-6-1,锌合金的着色工艺规范见表 5-6-2。

表 5-6-1 锌着色工艺规范

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
黑色	1	铬酐(CrO_3) 5~8 硫酸镍铵 $[\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 10 硝酸银(AgNO_3) 0.5~1.5	室温	0s~60s	因有硝酸银,配制溶液要用蒸馏水。镀锌件要用3%硝酸浸亮后,经清洗再着色
	2	钼酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$] 30 氨水(NH_4OH , 28% Ⅹ mL/L) 47	30~40	10~20	要经常补充氨水

第五篇 金属表面着色新工艺、新技术

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注	
黑色	3	硫酸(H_2SO_4 , $d = 1.84$)	168		先在稀盐酸中浸渍,再浸入着色液。生成带红色的黑膜	
		氯酸钾($KClO_3$)	80			
	4	硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	45	室温		
		氯化钾(KCl)	45			
	5	硝酸锰($Mn(NO_3)_2$)	5		必须反复浸渍	
红色	1	酒石酸铜($CuC_4H_4O_6$)	150	40		
		氢氧化钠($NaOH$)	200			
	2	硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	60		用毛刷涂覆,铜析出后干燥,然后抛光得到铜的红色	
		酒石酸($C_4H_6O_6$)	80			
		氨水(NH_4OH , 28%)	60			
深红色	1	硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	50			
		重酒石酸钾($KHC_4H_4O_6$)	50			
		碳酸钠(Na_2CO_3)	150			
钢蓝绿色	1	铬酐(CrO_3)	50	室温	10s	适用于氯化钾镀锌层。经硝酸浸亮后在此液中着色
		氯化钠($NaCl$)	30			
		硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	30			

表 5-6-2 锌合金着色工艺规范

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注	
黑色	1	硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	160	室温	数分钟	适用于 Cu - Mg - Al - Zn 合金
		氯酸钾($KClO_3$)	80			
	2	铬酐(CrO_3)	150	20 ~ 25	数分钟	
		硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	5			
	3	铬酐(CrO_3)	150	室温	10s	适用于 Mg - Zn 合金,用于光学仪器、枪械
		硫酸(H_2SO_4 , $d = 1.84$) (mL/L)	5			
		硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	2 ~ 3			
		硝酸(HNO_3 , $d = 1.42$) (mL/L)	13			
草绿色	1	重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)	100	30 ~ 50	数十秒钟	适用于 Cu - Mg - Al - Zn 合金
		硫酸(H_2SO_4 , $d = 1.84$) (mL/L)	15			
盐酸(HCl , $d = 1.19$) (mL/L)		150				
	2	铬酐(CrO_3)	120	30 ~ 35	数秒钟	
		盐酸(HCl , $d = 1.19$) (mL/L)	50			
		磷酸(H_3PO_4 , $d = 1.7$) (mL/L)	10			

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
灰色	1	硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O) 20 氯化铵(NH ₄ Cl) 30 氨水(NH ₄ OH 28% ǻ mL/L) 50	20~25	数分钟	适用于 Cu - Mg - Al - Zn 合金
仿古铜色*	1	硫化钾(K ₂ S) 5~15 氯化钠(NaCl)或氯化铵(NH ₄ Cl) 3	40~60	10~15(s)	先配制 K ₂ S 备用液,使用时取一定量溶液,按比例加入 NH ₄ Cl 搅拌均匀即可着色
	2	多硫化钾(K ₂ S _x) 20~25 氯化铵(NH ₄ Cl) 50	50	30s	溶液稳定性好
仿古青铜色	1	碱式碳酸铜[CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ ·H ₂ O] 4 氨水(NH ₄ OH 28% ǻ mL/L) 15	室温	2~15(s)	先用一定量氨水溶解一定量的碱式碳酸铜作备用液,放置 24h 以上,使用时取计量的备用液用水稀释至规定体积,搅拌均匀即可使用
	2	碱式碳酸铜[CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ ·H ₂ O] 60~120 氨水(NH ₄ OH 28% ǻ mL/L) 150~300	室温	5~15(s)	

注 * 为锌合金间接着色方法。工艺过程是经滚光、除油、酸洗活化后的锌合金零件先预镀铜(氰化镀铜)或仿金处理(Cu 60% Zn 40%)作为底层,然后着色,着色时边晃动,边观察。

第二节 锌镀层的染色

锌镀层经过化学处理以后,产生了强烈的物理吸附或化学反应,能被溶液中的有机染料染色,其染色工艺流程一般为:钝化→清洗→漂白→清洗→染色→清洗→干燥→上漆→烘干。钝化、漂白、染色工艺规范见表 5-6-3。清洗用流动冷水,干燥时温度不宜太高,用热风吹或烘干上漆。选用无油氨基烘漆,温度与时间依据漆料而定。经染色后锌镀层有良好装饰性能和抗蚀性能,有广泛的应用。

表 5-6-3 锌镀层染色工艺规范

工序	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(s)	pH
钝化	铬酐(CrO ₃) 200~250	10~30	15~30	
	硫酸(H ₂ SO ₄ , d = 1.84 ǻ mL/L) 10~15			
	硝酸(HNO ₃ , d = 1.42 ǻ mL/L) 15~30			

第五篇 金属表面着色新工艺、新技术

工序	溶液组成(g/L)		温度(°C)	时间(s)	pH
漂白	氢氧化钠(NaOH)	10 ~ 30	10 ~ 40	至漂白	
染色	染料	淡色 0.5 ~ 2 深色 5 ~ 10	15 ~ 80	一般 3 ~ 30 最长达 180	3.5 ~ 7

第七章 镉、锡、铬、银、铍、钛的着色工艺

第一节 镉的着色

镉是有光泽的灰色金属,有毒,主要用在化工、原子能工业、镶牙材料上。镀镉后经钝化处理可着彩色,其工艺同镀锌后钝化。其他着色方法工艺规范见表 5-7-1。

表 5-7-1 镉着色工艺规范

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注	
黑色	1	硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 高锰酸钾 (KMnO_4)]	30 2.5	60~80	数分钟	
	2	氯酸钾 (KClO_3)] 氯化铜 (CuCl_2)]	6 7	60~80	2~3	
	3	醋酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$] 硫代硫酸钠 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$]	1.5 72	60~90	3~5	
	4	氯酸钾 (KClO_3)] 硫酸铜 $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$]	19 124	60~90	2~3	也可加入氯化钠 (NaCl)19g/L
褐色	1	高锰酸钾 (KMnO_4)] 硝酸镉 $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$] 硫酸亚铁 $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$]	160 60~250 5~10	50~70	5~10	以硝酸保持酸度
	2	重铬酸钾 $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$] 硝酸 $(\text{HNO}_3, d=1.42)$]	6.2 3.1	60~70	2~10	刚开始出现褐色就进行擦刷,然后再次浸渍,使褐色加深

第二节 锡的着色

锡的着色有间接法和直接法两种。直接法是指在锡的表面着色 ;间接法是在锡的表面先镀上易着色的其他金属镀层 ,如铜、黄铜、锌、镉等再着色 ,也可以镀黑镍和彩色镍。锡着色工艺规范见表 5-7-2。

表 5-7-2 锡着色工艺规范

颜色	配方号	溶液组成	温度 (°C)	时间	电压 (V)	备注	
黑色	1	氧化亚砷(As_2O_3) 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 氯化铵(NH_4Cl) 盐酸(HCl , $d = 1.19$)	567g 280g 57g 3.8L	室温		使用时用水稀释成 1:1 的溶液	
	2	硝酸(HNO_3 , $d = 1.42$) 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	5%(V) 3g/L		至表面发暗	用于锡基合金 ,产生古铜色表面	
	3	硝酸(HNO_3 , $d = 1.42$) 硫酸(H_2SO_4 , $d = 1.84$)	9mL/L 100mL/L	室温	数十分钟	可得到无光泽优雅黑色	
	4	磷酸二氢钠(NaH_2PO_4) 磷酸(H_3PO_4 , $d = 1.7$)	200g/L 20mL/L	90	数十分钟	2	零件为阳极
	5	磷酸钠(Na_3PO_4) 磷酸(H_3PO_4 , $d = 1.7$)	100g/L 20mL/L	60 ~ 90		$D_A =$ 4A/dm ²	零件为阳极可得硬而易于抛光的黑色
	6	金属镉(Sb) 亚砷酸(H_3AsO_3) 硫酸(H_2SO_4 , $d = 1.84$) 硝酸(HNO_3 , $d = 1.42$) 盐酸(HCl , $d = 1.19$) 硫磺粉(S)	40 ~ 50(g) 17 ~ 20(g) 6 ~ 7(mL) 1 ~ 1.5(mL) 500 ~ 600(mL) 50 ~ 60(g)	< 20			使用时用水稀释。涂布几秒钟后擦去 ,用干净布擦拭几次 ,干后涂油或树脂
青铜色	1	硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	50g/L 50g/L			溶液涂覆在零件表面。干燥后抛光 ,着色后涂油	
褐色	1	硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	62.5g/L 62.5g/L	70	数分钟	着色后涂油	

第三节 铬的着色

铬的着色方法有化学法、电化学法两种,其工艺规范见表 5-7-3。

表 5-7-3 铬着色工艺规范

颜色	配方号	溶液组成 (g/L)	温度 (°C)	时间 (min)	电流密度 (A/dm ²)	备注
黑色	1	铬酐 (CrO ₃) 250 ~ 300 硝酸钠 (NaNO ₃) 7 ~ 11 硼酸 (H ₃ BO ₃) 20 ~ 25 硅氟酸 (H ₂ SiF ₆ , 30% ǻ mL/L) 0.1	18 ~ 35	15 ~ 20	35 ~ 60	溶液中不能有硫酸根,着色后涂油。黑色膜层耐蚀,耐磨,广泛用于精密仪器仪表
	2	铬酐 (CrO ₃) 270 硫酸钡 (BaSO ₄) 50 醋酸 (CH ₃ COOH) 175 硒酸钠 (Na ₂ SeO ₄) 6 三价铬 (Cr ³⁺) 6			4 ~ 6	
	3	铬酐 (CrO ₃) 250 ~ 400 硼酸钡 [(NH ₄) ₂ BO ₃] 10 ~ 30 氢氧化钡 [Ba(OH) ₂] 2.5 ~ 3	20 ~ 30	10 ~ 60	7 ~ 13	
	4	氰化钠 (NaCN ǻ g) 100 碳酸钠 (Na ₂ CO ₃ ǻ g) 50 硫 (S ǻ g) 10	400 ~ 550	20 ~ 30		比镀黑铬层耐蚀性差
金色	1	铬酐 (CrO ₃) 15 ~ 75 硫酸 (H ₂ SO ₄) 0.1 ~ 0.3 磷酸 (H ₃ PO ₄) 5 ~ 50	10 ~ 15		5 ~ 60	
蓝灰色	1	铬酐 (CrO ₃) 110 ~ 450 一氯醋酸 (CH ₂ ClCOOH) 75 ~ 265	15 ~ 38		5 ~ 60	
彩虹色	1	铬酐 (CrO ₃) 30 ~ 90 硫酸 (H ₂ SO ₄ , d = 1.84) 0.3 ~ 0.9	50 ~ 60		20 ~ 30	镀层有彩虹色,结合力好。此法系镀铬与形成彩色钝化膜同时进行。若先镀铬后在此槽中形成钝化膜,则电流密度为 10A/dm ² ~ 20A/dm ²

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(℃)	时间(min)	电流密度(A/dm ²)	备注
褐色	1	氮气流或空气	650	2~5		氮气流中加热比空气加热所得膜层结合力和色调要好。温度不同,色调也不同,成膜后要涂油,用于工艺美术品

第四节 银及银合金的着色

银及银合金的着色范围非常窄,主要方法是在表面形成硫化物,多用在工艺美术装饰上,其工艺规范见表5-7-4。

表5-7-4 银及其合金着色工艺规范

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(℃)	时间(min)	备注
黄褐色	1	硫化钡(BaS)	5	室温	至所需的色调
绿蓝色	1	醋酸铜 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (g) 15 硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (g) 1.3 醋酸 CH_3COOH (36%)(mL) 1.2 水 H_2O (L) 4.5	15 1.3 1.2 4.5	90~100	至所需的色调
	2	醋酸铜 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (g) 3 硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (g) 2 水 H_2O (L) 4.5	3 2 4.5	90~100	至所需的色调
绿-灰绿色	1	盐酸 HCl ($d = 1.19$)(mL/L) 300 碘(I_2) 100	300 100	室温	至所需的色调
淡灰色-深灰色	1	硝酸铜 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 10 氯化铜 $CuCl_2$ 10 硫酸锌 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 30 氯化汞 $HgCl_2$ 15 氯酸钾 $KClO_3$ 25	10 10 30 15 25	室温	至所需的色调
	2	硝酸铜 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] 20 氯化汞 $HgCl_2$ 30 硫酸锌 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 30	20 30 30	室温	至所需的色调

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
蓝黑色	1	硫化钠(Na_2S) 25 ~ 30 亚硫酸钠(Na_2SO_3) 35 ~ 40 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) (mL/L) 3 ~ 5	室温	10 ~ 14	电流密度为 $0.08\text{A}/\text{dm}^2$ ~ $0.1\text{A}/\text{dm}^2$, 阳极 为不锈钢, 黑化后 涂油, 用于波导管 镀银的后处理
	2	硫化钾(K_2S) 1.5	80	至所需的色调	
	3	硫化钾(K_2S) 2 氯化铵(NH_4Cl) 6	60 ~ 80	至所需的色调	
	4	硫化钾(K_2S) 5 碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$] 10	80	至所需的色调	浸渍时要摇动, 必要时取出摩擦
黑色	1	硫化钾碱 15 氯化铵(NH_4Cl) 40			硫化钾碱可用 1 份硫磺与 2 份 钾碱共溶 10min ~ 20min 制得
	2	硝酸铵(NH_4NO_3) 30 ~ 50 硝酸银(AgNO_3) 10 ~ 25 硫酸(H_2SO_4) (mL/L) 5 ~ 10	室温	由着色要求而定	配制时, 先将硝 酸铵与硫酸混合, 再加入硝酸银搅 拌至完全溶解 硝酸银量决定着 色时电流密度大 小, 含量 $10\text{g}/\text{L}$ 电 流密度为 $0.8\text{A}/$ dm^2 , 含量 $25\text{g}/\text{L}$, 电 流 密 度 为 $1.7\text{A}/\text{dm}^2$
古代银	1	A 液 硫化钾(K_2S) 25 氯化铵(NH_4Cl) 38 B 液 硫化钡(BaS) 2	室温	A 中 $2\text{s} \sim 3\text{s}$, B 中 $2\text{s} \sim 3\text{s}$	按 A、B 次序浸 渍, 若是电镀银 层, 要有一定的厚 度
	2	次亚硫酸钠(Na_2SO_2) 5% ~ 6% (质量)	85 ~ 95	至所需的色调	

第五节 钹合金的着色

单金属钹一般不着色, 而钹合金着色应用较广, 工艺规范列于表 5-7-5。

表 5-7-5 镀合金着色工艺规范

颜色	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
红色、灰绿色、褐色、蓝黑色	硫酸钾(K ₂ SO ₄) 15 氢氧化钠(NaOH) 22.5	70~80	至所需的色调	工件在温水中洗净,用刷子涂抹至所要求的颜色,然后彻底干燥,并涂上清漆
灰黑色	盐酸(HCl)(g) 2268 砷(As)(g) 113	82	至上色为止	用此液将表面润湿,抹去后就成为鲜明的灰黑色
黑色	硫化钾(K ₂ S) 10~15 氯化铵(NH ₄ Cl) 1~2	38~40	10s~15s	

第六节 钛及其合金的着色

钛及其合金经阳极氧化处理,随电压和时间变化可以得到各种颜色的膜层。膜层颜色与不锈钢着色一样是由光的干涉形成。钛及其合金的着色膜强度较高,化学稳定性较好,有较高装饰和实用价值。

黑色阳极氧化法着色工艺规范见表 5-7-6 和表 5-7-7,彩色阳极氧化法着色工艺规范见表 5-7-6 和表 5-7-8。

表 5-7-6 钛及其合金着色溶液配方及工艺条件

颜色	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	pH	电流密度(A/dm ²)	电压(V)	S _阴 :S _阳	阴极
黑色	重铬酸钾(K ₂ Cr ₂ O ₇) 20~30 硫酸锰(MnSO ₄ ·5H ₂ O) 15~20 硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₄] 20~30	15~28	15~30	3.5~4.5(用硼酸调整)	0.05~1	初始 3 终止 5	3~5:1	不锈钢
彩色	磷酸(H ₃ PO ₄ , d=1.74) 50~200 有机酸 20~100	室温	20	1~2		由色调而定	10:1	不锈钢

表 5-7-7 钛及其合金阳极氧化着黑色时间与膜的颜色关系

时间*(min)	2~5	5~8	8~10	12~15后
颜色	浅棕	深棕或褐色	深褐至浅黑	黑至深黑

注 * 时间自通电开始计算。

表 5-7-8 钛及其合金阳极氧化着彩色电压与颜色的关系

电压(V)	5	10	20	25	30	40	60	80
颜色	灰黄	土黄	紫	蓝	青	淡青	金黄	玫瑰红

第六篇

气相沉积新工艺、新技术

第一章 概 论

第一节 概 述

近 20 年来,由于电子器件的小型化、高可靠性和超集成度以及各尖端科学技术的发展,需要制备各种特殊功能的镀层。这种需求促进了物理气相沉积(简称 PVD,亦称真空镀)和化学气相沉积(简称 CVD,亦称气相镀)的迅速发展和广泛应用。

一、物理气相沉积(PVD 法)

物理气相沉积是指在真空条件下,将金属气化成原子或分子,或者使其离子化成离子,直接沉积到镀件表面上的方法。物理气相沉积的主要方法有蒸发镀、溅射镀和离子镀。这些方法能够镀覆钛、铝以及某些高熔点材料,这些用水溶液电沉积方法一般是不容易实现的。若在物理气相沉积中引入一些反应(称为反应性 PVD),可以制造 TiC、 Al_2O_3 、AlN、TiN 及 SiC 等化合物薄层,这些陶瓷薄层具有耐磨、耐热等特殊性能,有着重要的用途。

蒸发镀是在真空条件下,加热熔融金属,使蒸发的金属原子或分子沉积在镀件的表面,形成金属膜的方法。

溅射镀是在真空条件下导入氩气,使之辉光放电,带正电的氩离子(Ar^+)在强电场的作用下轰击阴极,使构成阴极的原子被溅射到镀件表面形成膜层的方法。

离子镀是在真空条件下,以惰性气体(Ar)和反应气体(O_2 、 N_2 、 CH_4)作介质,利用气

体放电而发生离子化的部分蒸发物质的离子、中性粒子和非活性气体,一面轰击带负高压的镀件表面,一面生长成膜的方法。

以上三种方法中,蒸发镀是比较早的 PVD 工艺,结合力较低,在机件上已不多用,而后两种方法所制得的膜层结合力较高,应用范围正在扩大。后两种方法的特点是(1)依靠 Ar 的辉光放电产生的离子溅射效应使工件表面净化,使表面在整个镀覆过程中均能保持清洁(2)蒸发或溅射的原子或分子被离解和加速,具有较高的能量,可以得到密度高的、结合力高的涂层(3)基体表面由于受高能粒子的轰击,温度升高,可生成微观合金层,从而进一步提高涂层结合力(4)除金属外,陶瓷、玻璃、塑料等表面上都可涂覆,得到粘着性良好的涂层(5)处理温度较低,避免了工件变形及退火软化现象(6)一般无需再加工(7)采用反应性 PVD 能得到各种金属氧化物、碳化物和氮化物涂层(8)无公害。

PVD 法已广泛用于机械、航空、电子、轻工和光学等工业部门中制备耐磨、耐蚀、耐热、导电、磁性、光学、装饰、润滑、压电和超导等各种镀层。随着 PVD 设备的不断完善、大型化和连续化,它的应用范围和可镀工件尺寸不断扩大,已成为国内外近 20 年来争相发展和采用的先进技术之一。

二、化学气相沉积(CVD 法)

化学气相沉积是在真空条件下通过高温化学反应在基体上制得金属或化合物薄膜的方法。该法的主要特点是:涂层的成分来源于导入反应室的气体,CVD 反应必须通过基体和气体界面的触媒作用来进行。

CVD 反应一般是在 1000~1200℃ 的高温下进行,反应时间按涂层的厚度要求决定。由于反应温度高,因此,在基体和膜层之间易形成扩散层,结合力好。但是在高温下进行处理易引起机件变形、晶粒长大、强度降低等问题,所以 CVD 处理后常需重新进行热处理。

由于 CVD 法存在上述问题,使应用范围受到限制。降低处理温度是面临的重大课题,因此,产生了等离子增强 CVD 法。等离子增强 CVD 法是在 10^{-4} Pa 的低压气氛中通过辉光放电产生非平衡等离子,使反应温度降低。此外,还发展了中温 CVD、光 CVD 等新的 CVD 法,这些方法可使反应温度降到 500℃ 以下,目前这些方法大多还处于研究阶段。

CVD 法的特点是(1)用途广泛,可根据需要获得一定电学和化学特性,组成均匀的镀层(2)不需要 PVD 法所要求的高真空,设备简单(3)可控性和重复性好,适合于大批量生产。CVD 法在电子、宇航、光学、能源等工业中广泛用于制备化合物单晶,同质和异

质外延单晶层,制备耐磨、耐热、耐蚀和抗辐射的多晶保护层,此外,CVD是大规模集成电路制作的核心工艺,已广泛用于制备半导体外延层、PN结、扩散源、介质隔离、扩散掩蔽膜等。

第二节 蒸发镀

蒸发镀是物理气体沉积方法中最早用于工业生产的一种方法。该方法工艺成熟,设备较完善,低熔点金属蒸发效果高,可用于制备介质膜、电阻、电容等,也可以在塑料薄膜和纸张上连续蒸镀铝膜。但因膜层结合力差,曾一度发展缓慢。电真空技术的发展和光固化涂料的诞生,使蒸发镀再度复兴,并广泛应用。

一、蒸发镀原理及镀膜机

(一) 蒸发镀原理

如图6-1-1所示,使被沉积的材料置于装有加热系统的坩埚中,被涂基体置于蒸发源前面。当真空度达到 0.13Pa 时,加热坩埚使材料蒸发,所产生的蒸气以凝聚形式沉积在物体上,形成了一层薄膜。其过程大致如下:

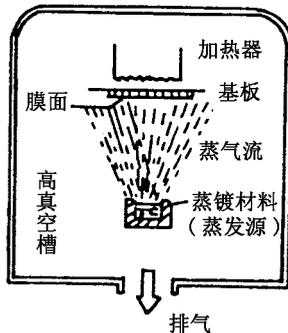


图 6-1-1 蒸发镀原理图

1. 高真空中,物质一旦加热到高温,相应温度下的饱和蒸气就在真空槽中散发。
2. 阻挡蒸气流的基体(挡板)或槽内壁若保持较低的温度,蒸气则在其上形成凝固膜。
3. 为了弥补凝固的蒸气,蒸发源要以一定的比例供给蒸气。

一般来说,单位面积蒸发物质的质量符合 Langmuir 式,蒸发速度 a_u 可用下式表示:

$$a_u \approx 5.85 \times 10^{-2} \cdot P_s(T) (M_D/T)^{1/2}$$

式中 $P_s(T)$ ——温度 T (K)时的饱和蒸气压;

M_D ——物质的摩尔质量。

实际蒸镀当中, a_u 的值在 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 之间。

另外,对于合金来说,组分金属的蒸发速度 a_u 基本上与 $P_s(T)/\sqrt{M_D}$ 成比例。由 $P_s(T)/\sqrt{M_D}$ 的值相差很大的金属组成的合金在蒸镀时, a_u 大的金属先蒸发完,所得蒸镀膜与蒸镀材料的组成有显著的不同。要解决此问题,可采用以下方法:

(1)使加热器间断地供给少量热量,产生瞬间蒸发;

(2)使多种金属分别蒸发,气相混合,同时沉积。该法可以得到冶炼得不到的合金材料薄膜。

蒸发镀膜时蒸发粒子的动能为 $0.1 \sim 1.0\text{eV}$,膜对基体的附着力较弱,所以一般在基板背面设置一个加热器,使基板保持适当温度,使膜和基层之间形成一薄的扩散层,以增大附着力。其次,对于蒸镀膜像 Au 这样附着力弱的金属,可先蒸镀如 Cr、Al 等结合力高的薄膜做底层。

(二)蒸发镀膜机

用于进行真空蒸发镀膜的装置称为蒸发镀膜机。蒸发镀膜机主要由真空室、排气系统、蒸发系统和电器设备四部分组成。

1. 真空室

真空室是放置镀件、进行镀膜的场所,直径一般为 $\phi 400 \sim 700\text{mm}$,高 $400 \sim 800\text{mm}$,用不锈钢制作,有水冷却装置。

为了提高镀层厚度的均匀性,真空室内的镀件夹具用行星机构或自转加公转的运动装置。这些运动方式的成膜均匀性好,台阶覆盖性能良好,镀件装载量大,可以充分利用真空镀膜室的有效空间,是目前经常采用的运动方式。

2. 排气系统

排气系统一般由机械泵、扩散泵、管道和阀门组成。为了提高抽气速率,可在机械泵和扩散泵之间加一只机械增压泵。

3. 蒸发系统

蒸发系统包括蒸发源和加热蒸发源的电气设备。

4. 电气设备

电气设备包括测量真空和膜层厚度及控制台等。

二、蒸发源

加热待蒸发材料并使之挥发的器具称为蒸发源,亦称加热器。蒸发源按制作形状分为线状、舟状、盒状和坩埚状等,按加热方式分为电阻加热法、电子束加热法、感应加热法和辐射加热法等。

(一)电阻加热法

电阻加热法是让大电流通过蒸发源,加热待镀材料,使其蒸发的简单易行方法。线状、舟状、盒状和坩埚状等蒸发源均可采用。由于蒸发速度随温度的改变而明显变化,故需精确地控制温度。

电阻加热法的优点是设备制作简单,使用维修方便,成本低廉,易于推广应用。但高熔点金属难以蒸镀,不能制备高纯度膜层,蒸发源易断裂需经常更换。

作为蒸发源的材料必须具备熔点高、挥发低、高温冷却后脆性小等性质。常用的线状蒸发源应能与蒸发金属相润湿,熔点远远高于待镀金属的蒸发温度,不与待镀金属发生反应。

(二)电子束加热法

电子束加热蒸发是用高能电子轰击蒸发物质的表面,使其蒸发。通常包括一个提供电子的热阴极、加速电子的高压和使电子聚焦的装置,并以蒸发物质为阳极。电子束加热法的优点是可直接在蒸发物质中加热,避免蒸发物质与容器的反应和蒸发源材料的蒸发,可制备高纯度镀层,可使蒸发材料局部表面获得 $3300 \sim 6000^{\circ}\text{C}$,能量密度约 $10^4 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$,能够蒸发许多高熔点金属或氧化物。

电子束加热法有较简单的阳极材料轰击法和较实用的静电聚焦型电子束加热法与磁偏转型电子束加热法。

三、蒸发镀过程

(1)首先对真空装置及被镀零件进行净化处理,去掉污物、尘埃、油迹等。

(2)把清洗过的零件装入镀槽的支架上。

(3)补足蒸发物质。

(4)抽真空,先用回转泵抽至 13.3 Pa ,再用扩散泵抽至 $1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。

(5)在高真空下对零件加热。加热的目的是去除水分($150 \sim 200^{\circ}\text{C}$)和增加结合力($300 \sim 400^{\circ}\text{C}$)。

(6)对蒸镀物通电加热。先输入较低的功率使蒸发物脱水脱气之后,增大到蒸镀所

需要的功率,打开蒸发源上部的盖板,蒸镀即开始,膜的厚度可根据蒸发源的功率大小及时间长短确定。

(7)停镀后不要马上放入空气,需在真空条件下放置 15 ~ 30min,使之冷却到 100℃左右,以防镀层的蒸发源氧化损坏。

(8)关闭真空阀,导入空气,取出镀件。

四、影响膜层质量的因素

(一)镀件的材料、温度和表面状态的影响

不同的材料有不同的热膨胀系数,如膜层的热膨胀系数与镀件不同,就会产生应力。应力会削弱膜层与镀件的结合力,应尽量减少。镀件温度是蒸发时的一个重要参数,对膜层结合力有明显影响。温度低,膜层分子的沉积速度快,应力大,膜层与镀件之间难以形成固溶体,明显地降低了膜层的结合力。提高温度对提高膜层的结合力有明显的作用。但若温度太高,会使膜层变粗,反而使结合力下降。因此,需根据膜层和镀件材质的不同,选择最佳的镀件温度。

镀件表面残存的油脂、污垢、水迹,既不与镀件表面结合,又不与膜层结合,对膜层结合力影响最大,因此,应加强镀前处理。

(二)膜层材料的影响

膜层的物理、化学性质,主要取决于蒸发材料本身。因此,根据使用要求和环境条件,应首先确定蒸发材料,然后再确定蒸发工艺。

(三)蒸发条件的影响

蒸发前,蒸发材料必须预熔,除去低熔点杂质和吸附的气体。否则吸附气体的释放会使真空度迅速下降,低熔点杂质掺入膜层,会增大膜层的应力,两者都会使膜层的结合力下降。

提高蒸发速度对提高膜层的结合力和改善膜层的性能都有一定的作用。但也不能过快,否则会使膜层与镀件表面的温度梯度加大,导致膜层的应力加大,使膜层的结合力下降。

五、蒸发镀的应用

蒸发镀在工业上有代表性的应用是用于光学透镜的反射膜(多层氧化物蒸镀膜)及装饰用的金膜、银膜(铝膜),近年来,已扩大到电子元件上。

但是蒸镀由于以下原因,应用受到限制。

(1)被覆基件的蒸气压不能太高,目前许多金属、陶瓷和塑料都能满足这一条件。

(2)零件大小受到真空槽大小的限制。

(3)蒸发的原子沿直线飞行,从蒸发源凝聚到基体上,隐蔽的部位不能被镀覆。若零件的形状带有深孔,孔的内壁就不可能被镀覆。

(4)为了增加镀层结合力,蒸镀过程中零件必须加热,这就限制了某些不能加热的塑料或钢铁零件的应用。

第三节 阴极溅射

一、阴极溅射的基本原理

阴极溅射即用荷能粒子轰击某一靶材(阴极),使靶材表面原子以一定能量逸出,然后在工件表面沉积的过程。图 6-1-2 是阴极溅射系统简图。靶是一平板,由欲沉积的材料组成,一般将它与电源的负极相连(阴极)。固定装置可以接地、悬空、偏置、加热、冷却或同时兼有上述几种功能。真空槽中需要充入气体作为媒介,使辉光放电得以启动和维持,最常用的气体是氩。

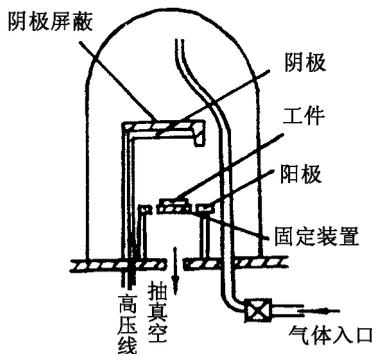


图 6-1-2 溅射系统简图

溅射所需的离子可由特制的离子源产生,但一般溅射镀膜常用低压气体放电(辉光放电)来产生离子。 $1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-2}$ Pa 的氩气在 1~3kV 的直流电压下,就会形成辉光放电。

当接通高压电源时,阴极发出的电子在电场的作用下会跑向阳极,并且速度在电场中不断增加。刚离开阴极的电子能量很低,不足以引起气体原子的变化,所以附近为一暗区,称为阿斯顿暗区。在稍远的位置,当电子的能量足以使气体原子激发时就产生辉光,形成阴极辉光区。越过这一区,电子能量进一步增加,就会引起气体原子电离,从而产生大量的离子与低速电子,此过程不发光,这一区域称为阴极暗区或克鲁克斯暗区。低速电子在此后向阳极的运动过程中,也会被加速激发气体原子而发光,形成负辉光区。在负辉光区和阳极之间,还有几个明暗相间的区域,但它们与溅射离子产生的关系不大,只起导电作用。辉光放电过程见图 6-1-3 所示。

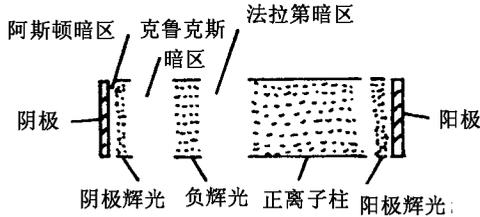


图 6-1-3 辉光放电过程示意图

溅射下来的材料原子具有 $10 \sim 35\text{eV}$ 的动能,比蒸镀时的原子动能大得多,因而溅射膜的附着力也比蒸镀膜大。

当气体正离子打到靶上,除了溅射原子外,靶上还会有其他粒子发射,并产生辐射,所有这一切过程(次级电子发射,离子的反射气体的解吸, α 线和光子的发射)都会影响膜的性质。

溅射性能(溅散率 R)可由下式确定:

$$R = \frac{\text{溅出原子数}}{\text{入射离子数}}$$

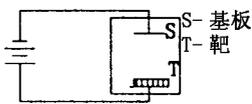
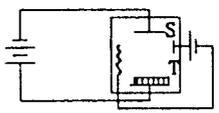
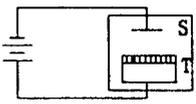
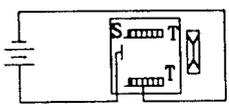
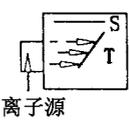
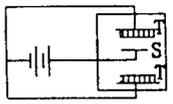
R 取决于所用的气体,对于较重的气体效果好。此外, R 还取决于离子的能量,即供给靶的吸引电压,电压高,离子投射的速度较高,结果就有更多的原子从靶中逐出。溅射的性能还取决于轰击所用的材料,金和铂比镍、铬和钛更容易溅射。离子轰击所产生的投射作用可用于任何类型的材料,难熔物体 W 、 Ta 、 C 、 Mo 、 WC 和 TiC 也能像那些低熔点物体一样容易被沉积。溅射出的合金组成常常相当于靶的成分。

二、溅射方法

具体的溅射工艺很多,如果按电极的构造及其配置方法进行分类,有代表性的分类如表 6-1-1 所列。

表 6-1-1 所列的溅射方法都可通过采用反应性气体(O_2 、 N_2 等)而制得靶材氧化物、氮化物等化合物薄膜。RF(高频)溅射中利用电子和离子的移动性差,在靶的表面上感应出负的直流偏压,因此可溅射绝缘材料。

表 6-1-1 各种溅射方法示意图

溅射方式	电源	槽内 Ar 压力(Pa)	特点	原理图
二极溅射	DC RF (高频)	$\sim 133 \times 10^{-2}$	结构简单,是最标准的溅射装置	
三极溅射	DC RF	$133 \times 10^{-4} \sim 133 \times 10^{-3}$	具有电子发射电极以形成低压等离子体 可以独立地控制电压和电流	
磁控溅射	DC RF	$133 \times 10^{-4} \sim 133 \times 10^{-3}$	把磁场平行地加于靶表面 基板温度低 可以高速溅射	
对置溅射	DC RF	$133 \times 10^{-4} \sim 133 \times 10^{-3}$	使两靶相对,把磁场垂直加于靶表面 可用于磁性材料的高速、低温溅射	
离子束溅射	DC	$\sim 133 \times 10^{-5}$	在高真空中,以自由等离子体的状态制造膜 靶也可以接地	
吸收溅射	DC RF	$\sim 133 \times 10^{-2}$	通过溅射粒子的吸收作用除去不纯物,可得到纯度高的膜	

二极溅射最早采用,目前仍是最简单的基本方式,其他类型是为了克服二极溅射的缺点而开发的,因而各有所长。

(一) 极溅射

二极溅射装置有以下缺点:

(1) 基板温度要升高几百度,因此,塑料和不允许热变形的精密零件不能采用。

(2) 膜层堆积速度在 $100\text{nm}/\text{min}$ 以下,不适于制造 10μ 以上的厚膜。

为了克服上述缺点,可采用以下措施:对于(1)可使靶水冷,抑制辐射热,去除被阴极电压降加速的直射电子对基板的冲击;对于(2)可以增加靶的入射离子密度 I_0 或增加溅射率 S 。

(二) 三极(四极)溅射

三极溅射是在二极溅射的装置上附加一个电极,使之放出热电子。如果再附加一个使热电子放电稳定的电极就为四极溅射。由于放电的电子能得到充足的供应,所以在 $133 \times 10^{-4} \sim 133 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 的低气压下也可进行溅射。与二极溅射不同的是,在主阀不关闭的情况下,也可得到纯净的溅射膜。

(三) 磁控溅射

磁控溅射就是通过在靶表面上外加一个平行磁场,使靶放出的高速电子偏向,从而减小了电子冲击基板发热造成的恶劣影响,同时有效地利用了气体的离子化。在 133Pa 左右的低压下,基板温度在 100°C 以下就可成膜。

(四) 对置溅射

用磁控溅射法对氧化铁、钹莫合金等磁性记忆材料不能获得高速溅射膜层,因此有人发明了对置溅射。该法对于强磁性体材料可以在低的基板温度下以高的沉积速率得到膜层。

如表 6-1-1 所示,同尺寸的两个靶相向放置,使一个磁场垂直于靶的表面。从靶放出的 γ 电子被限制于两靶之间用以促进气体的电离。基板配置在靶的侧面,因此基本上可以避免高速电子的冲击,使基体温度不升高。

(五) 离子束溅射(IBS)

上述各种方法都是把靶置于等离子体中,因此,膜面都要受到气体和荷电粒子的冲击,膜的性质受等离子体状态的影响很大,溅射条件也不易严格控制。例如,气体压力、靶电压、放电电流等参数都不能独立控制。

IBS 是把靶置于高真空中,用离子束照射进行溅射的方法。这种方法与等离子溅射法相比,装置构造复杂,膜的形成速度稍低,但该法具有下述一系列优点:①在 $133 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 的高真空中以离子流的状态形成膜;②基板无电子冲击,温度低;③可以控制;④靶可以是零电位。

作为离子束溅射用的离子源有电子冲击型和低电压电弧放电型,现在多用前者。

从靶中放出的溅射粒子的平均能量因溅射离子和靶元素的不同而不同,大致是

10eV ,比蒸镀时大得多。

三、阴极溅射的特点

与真空蒸镀法相比 ,阴极溅射有如下特点 :

- (1)结合力高 ;
- (2)容易得到高熔点物质的膜 ;
- (3)可以在较大面积上得到均一的薄膜 ;
- (4)容易控制膜的组成 ;
- (5)可以长时间地连续运转 ;
- (6)有良好的再现性 ;
- (7)几乎可制造一切物质的薄膜。

第四节 离子 镀

离子镀(IP)也是 PVD 方法之一。这种方法最早于 1963 年由马托科斯提出 ,该法弥补了普通真空蒸镀的局限性 ,还解决了电解镀层粘结力差和均匀度不够的问题。该技术的基础是真空蒸镀。

真空蒸镀主要研究基体表面的晶体构造和膜的物理性质的关系 ,而对于离子镀还需研究粒子的离子化方法、离子及其激发粒子的行为和动能以及电场情况。离子镀也可以看做是高级的真空蒸镀技术。

一、离子镀的原理与种类

图 6-1-4 是离子镀的原理图。离子镀的基本原理是借助于一种惰性气体的辉光放电使金属或合金蒸气离子化。离子经电场加速而沉积在带负电荷的基体上。惰性气体一般采用氩气 ,压力为 $133 \times 10^{-2} \sim 133 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,两极电压在 500 ~ 2000V 之间。离子镀包括镀膜材料的受热、蒸发、沉积的过程。蒸发的镀膜材料原子在经过辉光区时 ,一小部分发生电离 ,并在电场的作用下飞向工件 ,以几千电子伏特的能量射到工件表面上 ,可以打入基体约几纳米的深度 ,从而大大提高涂层的结合力。而未经电离的蒸发材料原子直接在工件上沉积成膜。惰性气体离子与镀膜材料离子在基板表面上发生的溅射 ,还可

以清除工件表面的污染物,从而改善结合力。

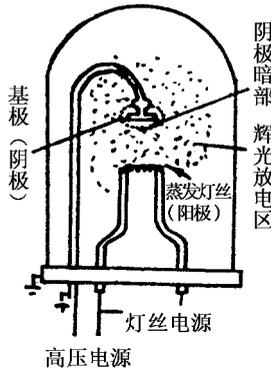


图 6-1-4 离子镀原理图

如果增加金属蒸气原子电离的百分数,显然可以提高镀层的结合力,为此而发展了一系列的离子镀设备,各种设备的基本原理如图 6-1-5 所示。

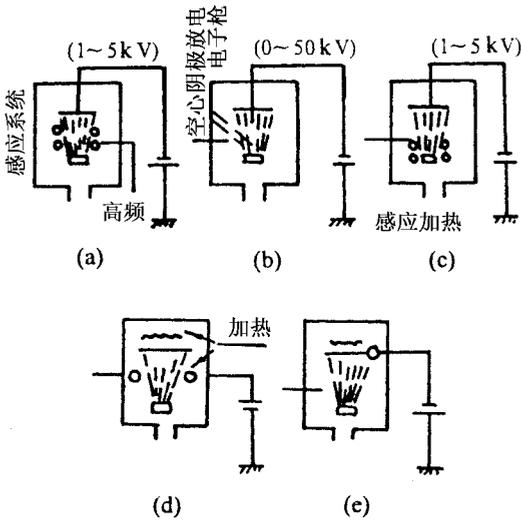


图 6-1-5 各种离子镀示意图

- (a) 高频离子镀 (b) 空心阴极放电离子镀 (c) 感应加热离子镀;
- (d) 活化蒸发离子镀 (e) 低压等离子镀

热阴极离子镀是在基体附近设置许多热阴极,以使电子释放,从而增加离子化。

高频离子镀即在蒸发源和基板之间置一感应线圈,使其产生高频磁场,以利于离子化。

空心阴极放电离子镀(HCD)是用电子轰击枪作为蒸发源,用空心阴极可得到高的离子化。

活性化蒸发离子镀(ARE)是在真空中导入反应性气体,中间安置一个电极,使之发生辉光放电,辉光区的气体原子和金属蒸气原子被电离,互相发生反应而沉积到基材表面上,形成化合物膜。

二、蒸发条件对镀层性能的影响

离子镀是在氩放电条件下沉积的,需控制的参数很多。

(一)极化效应

离子镀过程中,蒸气分子在沉积的同时具有轰击作用。沉积膜的结构与简单真空蒸镀的镀膜差别甚大。

基体由于外加电压会产生极化效应,极化效应使膜层柱状结构向外延结构转变。

镀膜的密度一般随着极化电势的增加而增加。

(二)氩气气压与基体温度对镀层结构的影响

基体温度和氩的气压对镀膜的结构有很大影响,例如,可影响到孔隙的大小和分布、致密性及晶体的形状。相比之下,基体温度的影响更大。

(三)氩气气压对沉积速度的影响

离子镀过程,蒸发速度保持不变时,沉积速度随氩气气压的增高而降低。

三、离子镀的特点

离子镀膜具有粘着力强、均镀能力好、取材范围广且能互相搭配,以及整个工艺没有污染等特点。

(一)粘着力强

离子镀膜粘着力强的原因是当离子化的高速蒸气撞击基体时,放出热量,加热表面,在镀膜和基体之间形成显微合金层。

(二)均镀能力好

在 $133 \times 10^{-3} \sim 133 \times 10^{-5}$ Pa 的氩气气氛中离子镀时,由于氩原子撞击蒸气分子使其分散,故有良好的均镀能力。而在传统真空沉积中,用同样的压力条件,镀膜气孔多、粘着力差,不能用于工业。离子镀还具有绕射能力强的特点,工件背面、凹槽、窄缝处都能镀覆。

(三)被镀基体材料和镀层材料可广泛搭配

用于离子镀工艺的基体材料可以是金属,也可以是陶瓷、玻璃、塑料等;镀材可以是

金属,也可以是氧化物、氮化物、碳化物等。

(四)工艺无污染

离子镀和阴极溅射都是完全没有污染的方法,在整个过程中不会产生任何有害物质。

第五节 化学气相沉积

化学气相沉积(CVD)是材料表面强化新技术之一,其定义是:在任一压力的气相中,输入热能或辐射能使其进行一定的化学反应,在特定的表面上形成固态膜的合成方法。

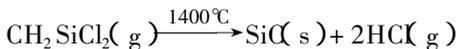
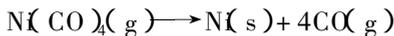
这种方法目前已成为现代工艺如固态电子学工艺的基础。近年来此法发展非常迅速,其主要原因是该法能在相对较低的温度下,沉积大量的各种元素及化合物;用该法既能做出玻璃物质,又能做出高度完整和高纯度的晶态物质。此外,还有一个超过其他薄膜形成方法的优点,就是用这种方法较易做出范围广泛的可准确控制化学成分及涂层结构的材料。

一、工艺原理

CVD原理涉及到反应化学、热力学、动力学、输运现象及膜的生长理论。CVD法的基本问题是形成一特定的化学反应。沉积反应的类型很多,典型的化学反应归类如下:

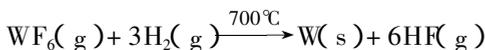
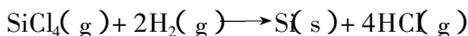
(一)热分解反应

CVD沉淀物可由某些物质蒸气在热基体上的高温分解得到。金属的有机化合物、氢化物及金属氢化物是特别适合进行这一类反应的蒸气物质。典型的例子是由硅烷沉积硅,由羰基镍沉积镍:



(二)还原反应

氢是最常用的还原剂,如:



(三) 氧化反应

可沉积 SiO_2 膜：



或



(四) 水解反应

例如, 氯化铝与 CO_2 及 H_2 反应沉积出多晶 Al_2O_3 膜：



(五) 氮化反应或氨解反应

可形成氮化硅：



(六) 碳化反应

可形成碳化钛：



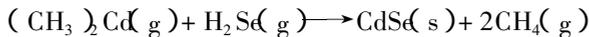
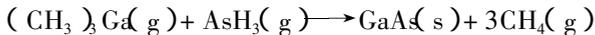
(七) 歧化反应

即沉积通过高温歧化反应而产生：



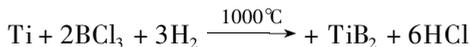
(八) 合成反应

Ⅲ 与 V 族的化合物或 Ⅱ 与 VI 族的化合物, 可以通过下面金属有机化合物的反应沉积出来：



(九) 基体反应

基体和导入的气体高温下直接反应在表面上发生沉积：



(十) 综合反应

用氢化物法沉积 Ⅲ ~ V 族化合物半导体的过程中, 包括有一系列不同的化学反应。

CVD 反应所需要的反应剂浓度与温度取决于该系统的热力学和动力学。CVD 热力学计算的主要目的在于预测特定条件下某种工艺的可行性, 并提供该工艺的定量信息。

CVD 动力学可以确定工艺速率。CVD 一般包括如下过程：

- a. 反应剂扩散至工件表面；
- b. 反应剂吸附在表面上；
- c. 表面上的各种过程,如化学反应、表面移动、晶体合并等；
- d. 生成物由表面解吸；
- e. 生成物扩散而离开表面。

二、工艺方法

不同的涂层,其工艺方法一般也不相同。例如,有绝缘体的 CVD、半导体的 CVD 及导体的 CVD 等。但每一个 CVD 系统必须具有以下功能:①将反应气体及其稀释剂通入反应器,并能进行测量与调节;②能为反应部位提供热量,并通过自动系统将热量反馈至加热源,以控制涂覆温度;③将沉积区域内的副产品气体抽走,并能安全处理。

设计的反应器系统应能满足上述三种主要功能;同时兼有最高的效率,结构也应最简单,并且能使生产出来的各批膜的厚度均匀、成分均匀、纯度高,结构缺陷如针孔、裂纹及局部污染达到最少,在电能损耗及化学用料方面经济、操作简单、安全、日常维护简单等。

反应器是 CVD 装置最基本的部件,反应器的几何形状和结构材料由该系统的物理、化学性能及工艺参量决定,目前电子学所用的反应器是最成熟的。

低温($< 500^{\circ}\text{C}$)CVD 反应器一般用于基板温度较低的情况,例如,半导体器件铝金属化涂层上面的透明钝化层工艺。特别是复杂的平面双极型及 MOS 型集成电路,在气密封装及塑料封装上都要用到它,最常用的钝化层是 SiO_2 与磷硅玻璃(PSG)。反应器的主要类型有:①水平管状置换型反应器;②旋转立式批量型反应器;③采用预混气流向大面积槽状分配板通气的连续式反应器;④采用隔开的用氮稀释的氧及氢化物以层流喷嘴直接向基底吹气的连续式反应器。

高温($> 500^{\circ}\text{C}$)CVD 反应器可分为热壁反应器与冷壁反应器。热壁反应器主要用于沉积反应为放热的系统中,由于壁温高,会使反应器上不希望有的沉积作用减至最小。

要得到高质量的 CVD 膜,CVD 工艺必须严格控制,主要控制的参量有:①反应器内的温度(一点或多点);②进入反应器的气体或蒸气的量与成分;③保温时间及气体流速;④低压 CVD 必须控制压强。

温度测量用光学高温计或热电偶,进气流速的测量与控制用转子型流量计进行,也可以用电子学的质量控制器。电子控制器的主要优点是可用于 CVD 工艺,实现自动化与程序化。

用 CVD 法不仅可沉积单一的氧化物,还可沉积混合的氧化物薄膜以及沉积硅酸盐玻璃、氮化物以及氮氧化物等。

三、CVD 沉积层的性能

CVD 法可以制造各种用途的薄膜,主要是绝缘体薄膜、半导体薄膜、导体及超导体薄膜以及防腐耐磨的薄膜。

可做绝缘体的 CVD 薄膜有 SiO_2 膜、 Al_2O_3 膜及其他金属氧化膜、混合氧化物膜(硅酸盐玻璃膜)、硼硅酸盐膜、砷硅酸盐膜、铝硅酸盐膜、氮化硅膜及氮氧化硅膜等。

可做半导体的 CVD 薄膜有 IV 族元素的 Si、Ge 及 C 半导体膜,还有 III ~ V 族的化合物,诸如 AlN、AlP、AlAs、GaN、GaP、GaAs 等半导体膜。这些膜层广泛用于光电子器件、太阳能电池、微波器件以及电子发射体等。

可做导体的 CVD 薄膜有 W、Re、Rh、Ta 等,可做超导体的 CVD 薄膜有 Nb_3Sn 、 Nb_3Ge 等。

常用的耐磨 CVD 涂层是 TiC、TiN、T(C、N)、 Cr_7C_3 等。TiC 有很高的硬度(HV 为 3000 ~ 3200),耐磨性特好,还有较低的摩擦系数和抗冷焊能力,在 400℃ 以下具有稳定的抗氧化性。TiC 的熔点为 3067℃,热胀系数为 $6.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,电阻率为 $52 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$,20℃ 时弹性模量为 458000MPa,最佳沉积厚度为 $8 \pm 2 \mu\text{m}$ 。TiN 的硬度 HV 为 1500 ~ 2700,若呈 T(C_x, N_y)形态,硬度更高,且具有很好的摩擦和抗冷焊能力,可抗 500℃ 高温氧化,涂层为金黄色,熔点为 2950℃,热胀系数为 $8.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,涂层最佳厚度为 $10 \pm 5 \mu\text{m}$ 。 Cr_7C_3 具有 HV 为 2000 ~ 2400 的硬度,若混入铁的碳化物,例如 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$,则硬度更高,且具有良好的抗腐蚀和高温氧化能力(900℃),银白色,熔点为 1600 ~ 1780℃,最佳厚度为 $10 \pm 5 \mu\text{m}$ 。 Al_2O_3 很硬, HV 为 3100,在 900℃ 时, HV 为 918,所以具有很高的化学稳定性和抗腐蚀能力。

四、CVD 技术的新发展

CVD 技术在机械工业上的研究与应用近几年的发展趋势是:降低处理温度,开发新的涂层成分。

普通的 CVD 法最大的缺点是基体温度高。由于温度高,基体和沉积层中的合金元素相互扩散而在交界处形成脆性的 η 相,使工件不能承受冲击载荷,同时工件易于变形,不利于精密件的处理。因此,较低温度的 CVD 法的开发得到重视。

(一) 中温 CVD 法(MTCVD)

有机 CN 化合物、 TiCl_4 和 H_2 在 523 ~ 634℃ 可发生反应:



生成 $\text{Tl}(\text{CN})$ 薄膜,这种在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 左右发生的 CVD 称中温 CVD。

中温 CVD 可在普通的 CVD 装置中进行,原理与一般 CVD 一样,但有以下特点:①处理温度低;② $\text{Tl}(\text{CN})$ 沉积速度可比普通 CVD 快 3 倍;③易得厚涂层 ($30\mu\text{m}$);④由于温度低,基体材料可选范围增大。

(二) 等离子 CVD (PCVD)

在高压电场下通入反应气体,气体会被电子激发,形成游离基、亚稳定分子以及离子和激发原子,这些不稳定粒子化学性质活泼,在较低的温度下就能起反应。例如,对工具钢进行等离子化学沉积 TiC ,可使沉积温度降至 500°C 左右,而 $\text{Tl}[\text{C}_x\text{N}(1-x)]$ 的沉积温度可降到 300°C , TiN 、 Al_2O_3 、 TaC 和金刚石膜的沉积温度可降到室温。该工艺虽已投入应用,但各工艺参数的影响还有待进一步研究。

(三) 光 CVD

利用光能激发化学反应由气体沉积薄膜的方法称为光 CVD 或光激发 CVD。其优点是:①反应过程可在 400°C 以下进行;②无电场存在,膜层无损伤;③通过控制反应气体和光波长可以达到选择成长;④可以精确控制成膜。

光 CVD 的不相干光源可采用水银灯的紫外光、高压或超高压 Hg/Xe 灯,相干光源可采用 Ar 离子激光和 YAG 激光高频波。

总之,CVD 技术是重要的近代薄膜技术。随着 CVD 设备的革新,基体原理的深入研究以及工艺控制的进步,还会开发出 CVD 工艺在一些新的领域中的应用,它将在现代材料科学与工艺领域内发挥更大的作用。

第二章 物理气相沉积工艺

第一节 概 述

物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, 简称 PVD 法)是利用热蒸发、辉光放电或弧光放电等物理过程,在基材表面沉积所需涂层的技术。它包括真空蒸发镀膜、溅射镀膜和离子镀膜。

与其他镀膜或表面处理方法相比,物理气相沉积具有以下特点:镀层材料广泛,可镀各种金属、合金、氧化物、氮化物、碳化物等化合物镀层,也能镀制金属、化合物的多层或复合层;镀层附着力强;工艺温度低,工件一般无受热变形或材料变质等问题,如用离子镀得到 TiN 等硬质镀层,其工件温度可保持在 550℃ 以下,这比化学气相沉积法制备同样的镀层所需的 1000℃ 要低得多;镀层纯度高,组织致密;工艺过程主要由电参数控制,易于控制、调节,对环境无污染。虽然存在设备较复杂、一次投资较大等缺陷,但由于以上特点,物理气相沉积技术具有广阔的发展前景。

第二节 气相沉积的基本过程

一、气相物质的产生

一类方法是使镀料加热蒸发,称为蒸发镀膜;另一类是用具有一定能量的离子轰击

靶材(镀料),从靶材上击出镀料原子,称为溅射镀膜。

二、气相物质的输送

气相物质的输送要求在真空中进行,这主要是为了避免气体碰撞妨碍气相镀料到达基片。在高真空度的情况下(真空度为 $10 \sim 2\text{Pa}$),镀料原子很少与残余气体分子碰撞,基本上是从镀料源直线前进到达基片;在低真空度时(如真空度为 10Pa),则镀料原子会与残余气体分子发生碰撞而绕射,但只要不过于降低镀膜速率,还是允许的。如真空度过低,镀料原子频繁碰撞会相互凝聚为微粒,则镀膜过程无法进行。

三、气相物质的沉积

气相物质在基片上沉积是一个凝聚过程。根据凝聚条件的不同,可以形成非晶态膜、多晶膜或单晶膜。镀料原子在沉积时,可与其他活性气体分子发生化学反应而形成化合物膜,称为反应镀。在镀料原子凝聚成膜的过程中,还可以同时用具有一定能量的离子轰击膜层,目的是改变膜层的结构和性能,这种镀膜技术称为离子镀。

蒸镀和溅射是物理气相沉积的两类基本镀膜技术。以此为基础,又衍生出反应镀和离子镀。其中反应镀在工艺和设备上变化不大,可以认为是蒸镀和溅射的一种应用;而离子镀在技术上变化较大,所以通常将其与蒸镀和溅射并列为另一类镀膜技术。

第三节 蒸发镀膜技术

一、蒸发原理

在高真空中用加热蒸发的方法使镀料转化为气相,然后凝聚在基体表面的方法称蒸发镀膜(简称蒸镀)。蒸发镀膜过程由镀材物质蒸发、蒸发材料粒子的迁移和蒸发材料粒子在基板表面沉积三个过程组成。真空蒸发镀膜原理如图6-2-1所示。

蒸发镀膜是物理气相沉积的一种,与溅射镀膜和离子镀膜相比有如下优缺点:设备简单可靠、工艺容易掌握、可进行大规模生产,镀膜的成膜机理比较简单,多数物质均可采用真空蒸发镀膜,但镀层与基片的结合力差,高熔点物质和低蒸气压物质的镀膜很难制作,如铂、铝等金属,蒸发物质所用坩埚材料也会蒸发,混入镀膜之中成为杂质。

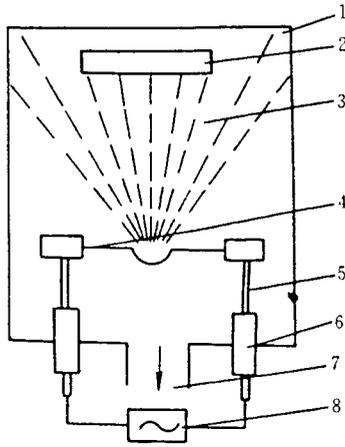


图 6-2-1 真空蒸发镀膜原理图

1—镀膜室 2—基片 3—金属蒸气流线 4—电阻蒸发源；
5—电极 6—电极密封绝缘件 7—排气系统 8—交流电源

二、蒸发源

蒸发镀膜需要将镀层材料加热变成蒸气原子,蒸发源是其关键部位,大多数金属材料都要在 $1000 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 的温度下蒸发。因此,必须将材料加热到这样高的温度。常用的加热方法有:电阻法、电子束法、高频法等。

(一)电阻蒸发源

把丝状或片状的高熔点金属(如 W、Mo、Ta 等)做成适当形状的蒸发源,其上装有待蒸发材料,接通电源,蒸发材料蒸发,这便是电阻加热法。此种方法主要用于低熔点金属或化合物,如金、银、铜、铝、氯化铬等。

电阻加热法还应考虑蒸发材料与镀膜材料之间产生反应和扩散而形成化合物和合金的问题。如钽和金在高温时形成合金,又如高温时铝、铁、镍等也会与钨、铂、钽等蒸发源形成合金。一旦形成合金,熔点下降,蒸发源容易烧断。因此,蒸发源应选择不与镀膜材料形成合金的材料。

(二)电子束蒸发源

将蒸发材料放入水冷铜坩锅中,直接用电子束加热,称为电子束加热法。电子发射源通常用热的钨阴极,电子加速电压为 $5 \sim 10\text{kV}$ 、电流为几百毫安、功率为 $1 \sim 6\text{kW}$ 。电子束加热蒸发具有如下特点:

①热可直接加在蒸发材料上。

②盛放蒸发材料的容器可以是冷的,这就避免了容器参加反应和容器材料不必要的蒸发。

③可以蒸发诸如钽和钨等类高温金属。但电子束加热蒸镀法存在装置较复杂、残余气体分子和蒸发材料蒸气的一部分会被电子电离、多数化合物由于电子轰击而部分分解等缺点。

(三)高频感应加热蒸发源

在高频感应线圈中放入镀膜材料及坩埚进行高频感应加热,使坩埚中镀膜材料蒸发。此法主要用于镀铝。如果镀膜材料为非导体,可将坩埚用导电材料来做。这种加热蒸发方式的特点是加热效率高,蒸发量大,设备简单,所以已得到了工业性的应用。

三、膜层镀制

(一)合金膜的镀制

如果要沉积合金,则在整个基片表面和膜层厚度范围内都必须得到均匀的组分。有两种基本方式:闪蒸蒸镀法和多蒸发源蒸镀法。

闪蒸蒸镀法就是把合金做成粉末或者细的颗粒,放入能保持高温的加热器和坩埚之类的蒸发源中,使一个一个的颗粒在一瞬间完全蒸发。

多蒸发源蒸镀法是在制作由多种元素组成的合金镀膜时,把这些元素分别装入隔开的几个坩埚中,坩埚数量按合金元素的多少来确定。然后独立地控制各坩埚所在蒸发源的蒸发,设法使到达基片上的各种原子与所需镀膜组成相对应。

(二)化合物的镀制

大多数的化合物在热蒸发时会全部或部分分解,所以用简单的蒸镀技术无法由化合物镀料镀制出组成符合化学比的膜层。但有一些化合物,如氯化物、硫化物和硒化物,甚至少数氧化物如 B_2O_3 、 SnO 可以采用蒸镀。因为它们很少分解或者当其凝聚时各种组元又重新化合。

(三)高熔点化合物的镀制

氧化物、碳化物、氮化物等材料的熔点一般很高,而且制取这类化合物的费用也很昂贵,因此常采用“反应蒸镀法”镀制这类化合物薄膜。如 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 Ta_2O_5 、 AlN 、 ZrN 、 TiN 、 TiC 等。反应蒸镀法就是在充满活性气体的气氛中蒸发固体材料,使两者在基片上进行反应而形成化合物镀膜。例如镀制 TiC 是在蒸镀 Ti 的同时,向真空室通入乙炔气,于是在基片上 Ti 与乙炔发生反应而得到 TiC 膜层。

如果在蒸发源和基板之间形成等离子体,则可提高反应气体的能量、离化率和相互

间的化学反应程度,这称为“活性反应蒸镀”。

(四)离子束辅助蒸镀法

蒸发原子或分子到达基材表面时能量很低(约 0.2eV),加上已沉积粒子对后来飞达的粒子造成阴影效果,使膜层呈含有较多孔隙的柱状颗粒状聚集体结构,结合力差,又易吸潮和吸附其他气体分子而造成性质不稳定。为改善这种状况,可用离子源进行轰击,镀膜前先用数百电子伏的离子束对基材轰击清洗和增强表面活性,然后蒸镀中用低能离子束轰击。例如用锰离子束辅助蒸镀 ZnS ,得到电致发光薄膜 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 。另外还可用这种方法制备化合物薄膜等。

(五)非晶蒸镀法

采用快速蒸镀,有利于非晶薄膜的形成。 Si 、 Ge 等共价键元素和某些氧化物、碳化物、钛酸盐、铅酸盐、锡酸盐等在室温或其以上温度下可得到非晶薄膜,而纯金属等需在液氮温度附近的 J 基板上才能形成非晶薄膜。采用金属或非金属元素或两种在高浓度下互不相溶的金属元素共同蒸镀,比纯金属容易形成非晶薄膜。另外也可通过加入降低表面迁移率的某些气体或离子来获得非晶薄膜。非晶薄膜往往有一些独特的性能和功能,具有重要用途。

(六)分子束外延(MBE)

分子束外延法(Molecular Beam Epitaxy)是从双蒸发源蒸镀法发展起来的。这里简单介绍一下,将在后文着重叙述。它是在超高真空条件下,精确控制蒸发源给出的中性分子束流,使其在基片上外延成膜的技术。经过 10 余年的开发,这种方法已用于制作单晶体化合物镀膜,特别是用来制作 III ~ V 族化合物镀膜。

外延是指在单晶基体上成长出位向相同的同类单晶体(同质外延),或者成长出具有共格或半共格联系的异类单晶体(异质外延)。目前分子束外延的膜厚控制水平已经达到单原子层,甚至知道某一单原子层是否已经排满,而另一层是否已经开始成长。

四、蒸镀用途

蒸镀只用于镀制对结合强度要求不高的某些功能膜,例如用作电极的导电膜、光学镜头用的增透膜等。

蒸镀用于镀制合金膜时,在保证合金成分这点上,要比溅射困难得多,但在镀制纯金属时,蒸镀可以表现出镀膜速率快的优势。

蒸镀纯金属膜中,90%是铝膜。铝膜有广泛的用途,目前在制镜工业中已经广泛采用蒸镀,以铝代银,节约贵重金属。集成电路是镀铝进行金属化,然后再刻蚀出导线。在

聚酯薄膜上镀铝具有多种用途:制造小体积的电容器,制作防止紫外线照射的食品软包装袋,经阳极氧化和着色后即得色彩鲜艳的装饰膜。双面蒸镀铝的薄钢板可代替镀锡的马口铁制造罐头盒。

第四节 溅射镀膜技术

利用辉光放电或离子源产生的包括正离子在内的载能粒子轰击靶(薄膜)材料时,通过粒子动量传递打出靶材中的原子及其他粒子,即为溅射过程,这些原子及其他粒子沉积凝聚在基片表面形成薄膜,称为溅射镀膜。

20世纪50年代有人利用溅射现象在实验室中制成薄膜。20世纪60年代制成集成电路的Ta膜,开始了它在工业上的应用。1965年IBM公司研究出射频溅射法,使绝缘体的溅射镀膜成为可能。以后又发展了很多新的溅射方法,研制出多种溅射镀膜装置如二极溅射、三极溅射、四极溅射、磁控溅射、离子束溅射、反应溅射、偏压溅射、射频溅射等方法。

溅射镀膜与真空蒸发镀膜相比,有如下优点:可实现大面积沉积,可进行大规模连续生产,任何物质均可以溅射,尤其是高熔点、低蒸气压元素及化合物,溅射镀膜组织致密,无气孔,与基材的附着性好。但也存在溅射设备复杂、需要真空系统及高压装置、溅射沉积速度慢等不足。

一、溅射镀膜方法

(一)直流二极溅射

二极溅射是最早采用的一种溅射方法,它的基本原理如图6-2-2所示。它是以镀膜材料为阴极,而被镀膜材料为阳极。阴极上接1~3kV的直流负高压,阳极通常接地。工作时先抽真空,再通氩气,使真空室内达到溅射气压。接通电源,阴极靶上的负高压在两极间产生辉光放电并建立起一个等离子区,其中带正电的氩离子在阴极附近的阴极电位降作用下,加速轰击阴极靶,使靶物质表面溅射,并以分子或原子状态沉积在基片表面,形成靶材料的薄膜。

这种装置的最大优点是结构简单,控制方便。缺点有:因工作压力较高膜层有玷污,沉积速率低,不能镀10 μ m以上的厚膜;由于大量二次电子直接轰击基片使基片温升过高。

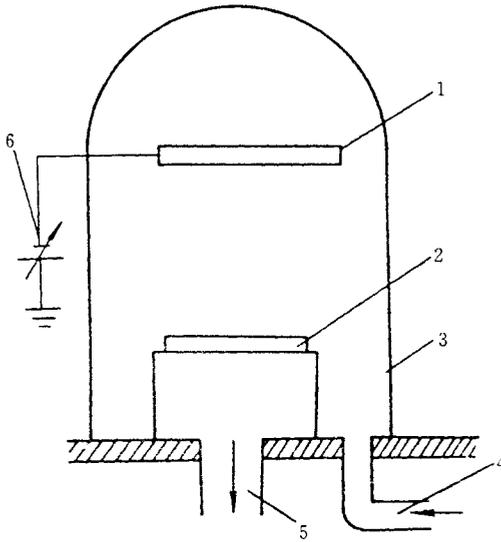


图 6-2-2 二级直流溅射装置示意图

1—阴极(靶材) 2—阳极(基片或工件) 3—真空室 4—氩气进口 5—接真空系统 6—高压电源(DC)

(二) 三极溅射

三极溅射是在二极溅射的装置上附加一个电极——热阴极,发射热电子,热电子在电场吸引下穿过靶与基极间的等离子体区,使热电子强化放电,它既能使溅射速率有所提高,又能使溅射工况的控制更为方便。电流密度提高到 $1 \sim 3 \text{ mA/cm}^2$,靶电压降至 $1 \sim 2 \text{ kV}$ 。热阴极接 $0 \sim 50 \text{ V}$ 负偏压。这样,溅射速率提高,由于沉积真空度提高,镀层质量得到改善。

(三) 四极溅射

在三极溅射的基础上在镀膜室外附加一个聚束线圈,也称为辅助阳极或稳定电极。聚束线圈的作用是将电子汇聚在靶阴极和基片阳极之间,其间形成低电压、大电流的等离子体弧柱,大量电子碰撞气体电离,产生大量离子。电子做螺旋运动,增加电子到达电子收集极的路程,因此增加了碰撞电离的概率,电流密度达 $2 \sim 5 \text{ mA/cm}^2$ 。另外,聚束线圈还有使放电稳定的作用。

这种溅射方法还是不能抑制由靶产生的高速电子对基片的轰击,还存在因灯丝具有不纯物而使膜层玷污等问题。

(四) 射频溅射

20 世纪 60 年代利用射频辉光放电,可以制取从导体到绝缘体的任意材料的薄膜,是一种应用很广的溅射方法。

射频是指无线电波发射范围的频率。射频溅射是在靶阴极上接上高频电源,为了避免干扰电台工作,溅射专用频率规定为 13.56MHz。在高频脉冲作用下,使电子做更长距离的运动,与气体原子形成更多次数的碰撞。这样,可使该气体得到更加充分的电离,从而提高溅射效果。在射频电源交变电场作用下,气体中的电子随之发生振荡,并使气体电离为等离子体。

射频溅射的缺点是大功率的射频电源不仅价高,对于人身防护也成问题。因此,射频溅射不适于工业生产应用。

(五) 磁控溅射

磁控溅射是 20 世纪 70 年代迅速发展起来的新型溅射技术,其特点是在阴极靶面上建立一个环状磁靶,以控制二次电子的运动,离子轰击靶面所产生的二次电子在电磁场作用下,被压缩在近靶面做回旋运动,延长了到达阳极的路程,大大提高了与气体原子的碰撞概率,因而提高溅射率。图 6-2-3 所示为磁控溅射原理图。

磁控溅射目前已在工业生产中实际应用,这是由于磁控溅射的镀膜速率与二极溅射相比提高了一个数量级,具有沉积速率高、基片的温升低、对膜层的损伤小等优点。1974 年 Chapin 发明了适用于工业应用的平面磁控溅射靶,对进入生产领域起了推动作用。

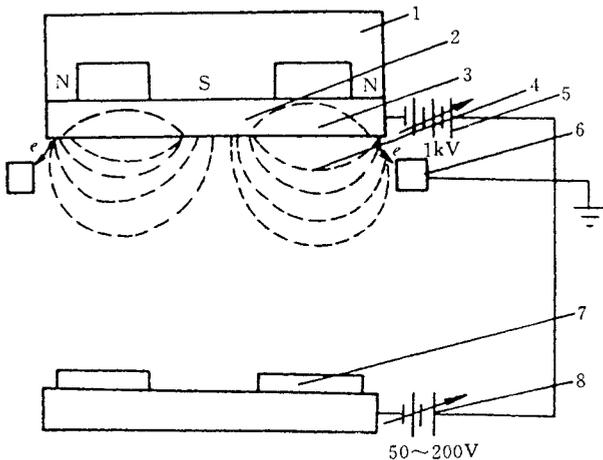


图 6-2-3 磁控溅射原理图

1—磁体 2—靶阴极 3—靶刻蚀区 4—磁力线 5—靶电源 6—阳极 7—基片 8—基片偏压电源

(六) 反应溅射

在溅射法中,如果把靶做成化合物来制作化合物薄膜,那么,所制作薄膜的成分一般与靶化合物的成分偏差较大。这时,主动地把活性气体混合在放电气体中,就可以控制所制成薄膜的组成和性质,这种方法就叫做反应溅射法。它主要用于绝缘化合物薄膜的

制作,可以采用两极直流和射频这两种溅射法。其实际装置除为了混合气体需设置两个气体引入口以及将基片加热到 500°C 以外,与两极溅射和射频溅射无多大差别。

溅射是物理气相沉积技术中最容易控制合金成分的方法。镀制合金膜可以采用多靶共溅射方式,只要控制各个靶的溅射参数,就能得到一定成分的合金膜。镀制合金膜还可直接采用合金靶进行溅射,而不必采用任何控制措施,就可得到与靶材成分完全一致的合金膜。虽然合金的各种成分具有显著不同的溅射系数,但在溅射过程中,经过一段时间溅射速率最高的成分优先溅射后,靶材表面将富于其他成分,直到达到稳定的表面成分为止。最后得到的薄膜成分将与靶材相同。

二、膜层镀制

(一)合金膜的镀制

在物理气相沉积的各类技术中,溅射是最容易控制合金成分的方法。镀制合金膜可以采用多靶共溅射方式,只要控制各个磁控靶的溅射参数,就能得到一定成分的合金膜。如果直接采用合金靶进行溅射,则不必采用任何控制措施,就可以得到与靶材成分完全一致的合金膜。虽然合金的各种成分具有显著不同的溅射系数,但在溅射过程中,经过一段时间溅射速率最高的成分优先溅射后,靶材表面将富于其他成分,直到达到稳定的表面成分为止。最后得到的薄膜成分将与靶材相同。

(二)化合物膜的镀制

化合物膜是指金属元素与氧、氮、硅、碳、硼、硫等非金属的化合物所构成的膜层。镀制化合物膜有化合物靶溅射和反应溅射两种方法。

如果化合物是导电材料,就可采用化合物靶进行直接溅射。大规模镀制化合物膜最宜采用反应溅射。例如镀 TiN 时,靶材为金属钛,溅射气体为 $\text{Ar} + \text{N}_2$ 的混合气体。镀氧化物时用 O_2 , 碳化物用 C_2H_2 (乙炔), 硅化物用 SiH_4 (硅烷), 硫化物用 H_2S 。

三、溅射的用途

溅射薄膜按其不同的功能和应用可大致分为机械功能膜和物理功能膜两大类。前者包括耐磨、减摩、耐热、抗蚀等表面强化薄膜材料、固体润滑薄膜材料;后者包括电、磁、声、光等功能薄膜材料。

采用 Cr , Cr-CrN 等合金靶或镶嵌靶,在 N_2 , CH_4 等气氛中进行反应溅射镀膜,可以在各种工件上镀 Cr , CrC , CrN 等镀层。纯 Cr 的显微硬度为 $425 \sim 840\text{HV}$, CrN 为 $1000 \sim 3500\text{HV}$, 不仅硬度高且摩擦系数小,可代替水溶液电镀铬。电镀会使钢发生氢脆、速率

慢,而且会产生环境污染问题。

用 TiN、TiC 等超硬镀层涂覆刀具、模具等表面,摩擦系数小,化学稳定性好,具有优良的耐热、耐磨、抗氧化、耐冲击等性能,既可以提高刀具、模具等的工作特性,又可以提高使用寿命,一般可使刀具寿命提高 3~10 倍。

在高温、低温、超高真空、射线辐照等特殊条件下工作的机械部件不能用润滑油,只有用软金属或层状物质等固体润滑剂。其中溅射法制取 Mo_2S 膜及聚四氟乙烯膜十分有效。该法得到的 Mo_2S 膜致密性好,附着性优良,摩擦系数在 0.02~0.05 范围内。溅射法制取的聚四氟乙烯膜的润滑特性不受环境湿度的影响,可长期在大气环境中使用,是一种很有发展前途的固体润滑剂。其使用温度上限为 50°C ,低于 -260°C 时才失去润滑性。 Mo_2S 、聚四氟乙烯等溅射膜,在长时间放置后性能变化不大,这对长时间备用、突然使用又要求可靠的设备如防震、报警、防火、保险装置等是较为理想的固体润滑剂。

第五节 离子镀技术

离子镀的英文全称为“ Ion Plating”,简称“ IP”,属物理气相沉积技术中的一种。它是在低气压气体放电等离子体环境中进行的,靠等离子体增强的物理气相沉积,也可称作离子气相沉积。离子镀不仅可以镀单一金属和合金,而且还可以获得电镀和化学镀所不能得到的金属与非金属化合物镀层。此镀层的硬度和耐磨性极高,若用于刀具,可以大幅度提高刀具的切削速度和使用寿命,还可以改善切削过程提高加工精度。在一般情况下离子镀的镀层很薄,所以常将离子镀的镀层称为镀膜。

一、离子镀原理

离子镀与电镀不同,在电镀过程中金属离子是电解的产物,金属离子是在低压直流电场的静力作用下到达作为阴极的镀件表面,还原沉积为镀层。而离子镀是在一个处于低气压环境的等离子体中进行的,金属离子是镀材蒸汽被高能电子激发电离的产物,它在强电场的作用下以很高的能量、很高的速度撞击工件表面。镀面对金属离子的接纳有金属离子从作为阴极的工件取得电子而还原为金属原子的作用,也伴随有机械的作用、能量的转换、扩散等物理过程。

(一) 等离子体及其获得方法

等离子体是一种电离气体,它也是物质由带电粒子的集合体所表征的一种存在形

态称为物质的第四态。由于等离子束是带电粒子的流动,因此它在磁场的作用下可以聚焦和偏转。

为了获得等离子体,必须使中性粒子电离。获得等离子体的方法主要有热激发、电弧蒸发、电磁波激发和电子碰撞激发等。在离子镀技术中使用的方法多属电子碰撞法。用电子碰撞法使气体电离的原理和过程简述如下:

在低气压下用高压电场加速电子的运动。在离子镀中工作气(如氩气)和镀覆材料蒸汽的中性粒子(分子或原子)与高速运动的电子相碰撞,若电子的能量(以“电子伏特”计量)大于工作气的“激发电位”,则气体的中性粒子将被电离成带正电荷的离子和电子。电离繁衍出来的电子又加入了碰撞中性粒子的行列,而使更多的中性粒子被碰撞电离。这种雪崩式的作用使工作气瞬间被激发电离为等离子体。

(二)在离子镀中离子与工件表面的作用

在离子镀过程中,离子对工件表面的轰击将产生一系列物理现象和化学反应,它们对离子气相沉积的过程和结果有非常重要的影响。这些现象和反应主要有:

二次电子发射 离子轰击阴极引起的二次电子发射是维持放电的必要条件。

气体的解析 离子轰击阴极表面,首先会将工件表面上吸附的气体溅射掉或热解析出来。这个效应无疑对镀面起了有效的净化作用。离子轰击阴极表面时相当一部分能量转化为热能,使工件表面被加热,从而促进了离子镀过程中膜层原子向基体的扩散,并有利于提高膜层与基体的结合强度。

阴极溅射 高能离子轰击阴极表面,将会使阴极表面上一些中性原子或分子被溅出。这在离子镀中表现为与沉积的同时,将有部分膜层原子被轰击下来,亦即出现了“反溅射”现象。

二、离子镀的特点

(一)离子镀分散能力强,形状比较复杂的镀件也能得到均匀的镀层

在离子镀过程中,镀材原子被电离成带电离子,它们将沿电场电力线的方向运动,所以凡是分布有电力线的地方,都将是离子所及之处。另外在射向工件的过程中无可避免地会与尚未电离的镀材蒸汽原子、电子发生激烈碰撞,这将使离子产生非定向的散射。所以在高压直流电场中处于阴极地位的工件,无论是面向处于阳极地位的蒸发源的表面,还是背面,也无论是坦露的表面,还是孔和凹槽,离子镀都能镀上。

(二)镀层与基体的结合强度高

如前所述在离子镀中,离子对镀面的轰击所产生的溅射效应对镀面有净化作用,它

清除了吸附在镀面上的气膜和污物,而且这种净化作用伴随离子镀过程的始终。离子的轰击作用还会产生“反溅射”,基体表面上有部分原子被溅射下来并被电离,而后又随其它离子返回镀件表面,这就可能在镀膜与基体表面之间的膜基面上形成过渡层或镀材成分与基材成分的混合层。另外,在离子镀过程中溅射效应还能将与基体表面或与已镀层附着不牢的镀材原子再轰击下来。离子轰击还能使基体表面出现一些晶体缺陷,使镀材原子的机械嵌入成为可能。

所有这些作用都将有利于镀膜与基体间结合强度的提高。

(三) 镀膜组织细密

在离子镀中离子对镀面的剧烈撞击,改变了镀膜的形核和晶核长大机制。实验证明随着镀件负偏压的提高将会得到愈益细密的等轴晶粒。而细密的组织结构无疑将使镀膜获得良好的力学性能。

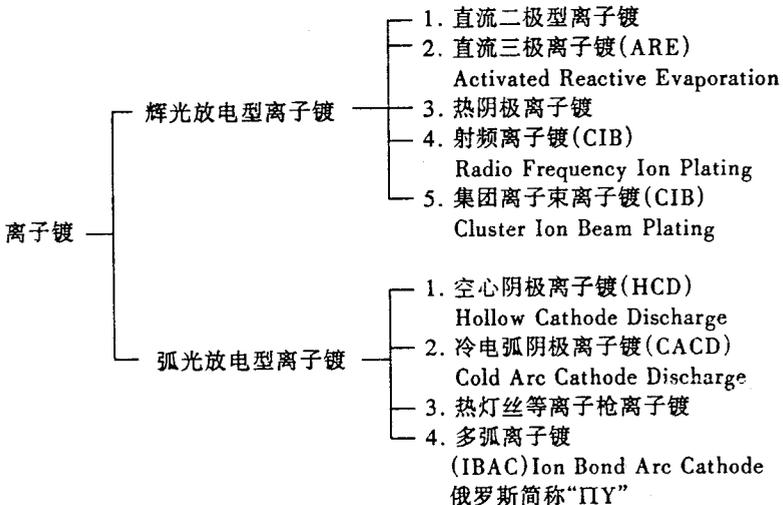
(四) 突破了镀层只可以是单一金属或合金的局限,离子镀可以得到化合物镀层

在离子镀过程中,如在蒸发金属的同时,向镀膜室通以反应气,则可反应生成化合物,从而使在较低温度下得到化合物镀层成为可能,而如果使用别种技术,通常只有在很高的温度下靠热激活才可能做到。

三、离子镀分类

根据基极所加负偏压的高低、等离子体激发方法和等离子体放电方式的不同,离子镀又分为许多类别,如表 6-2-1。

表 6-2-1 离子镀分类



四、离子镀设备

不同的离子镀设备 构成有所不同。现以图 6-2-4 所示的空心阴极离子镀设备为例 ,说明这类设备的基本组成 :

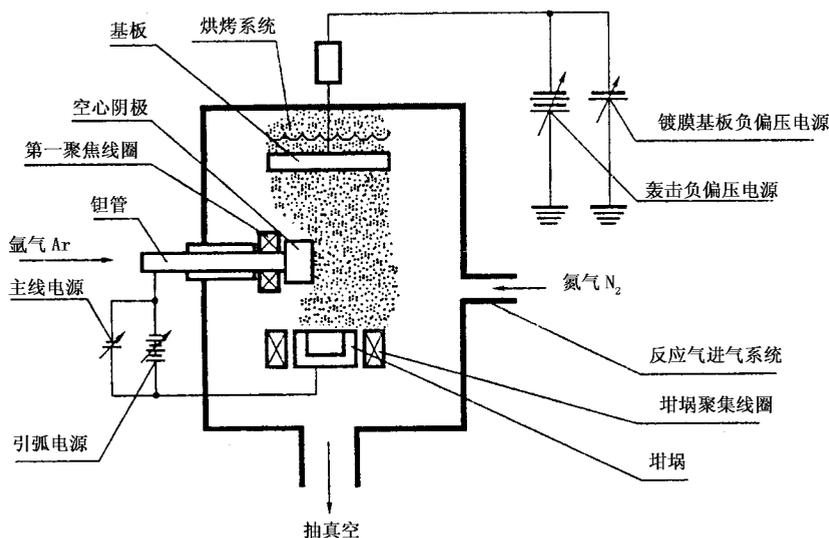


图 6-2-4 空心阴极离子镀装置示意图

镀膜室 这是镀覆材料蒸发、等离子体产生、镀膜沉积的空间 ;

坩埚 用以加热蒸发镀覆材料 ,并且是电场的阳极 ;

基板 这是安装工件的所在 ,工作时它在电场中为阴极 ,在空心阴极离子镀中它加有一定的负偏压 ;

空心阴极 在它和阳极之间启动离子弧 ;

抽真空系统 它的功能是使镀膜室获得本底真空度 ;

供气系统 向镀膜室输送工作气和反应气 ;

电源系统 它包括引弧电源、主电源、基极负偏压电源、轰击负偏压电源、磁控系统电源和烘烤电源等 ;

磁控系统 包括坩埚聚焦线圈、偏转线圈 ,其作用分别为离子弧聚焦和控制离子流动的方向 ;

烘烤装置 它的作用是在离子弧激发之前烘烤预热工件。

五、离子镀工艺过程

(一)工艺流程

离子镀的工艺流程如下：

镀前处理(除油→去污→水冲洗→去离子水冲洗→脱水烘干)→将工件和镀材装入镀膜室→抽真空→预热→通入工作气(如氩气)→引弧→预轰击净化→通入反应气(如氮气)→离子沉积→冷却→从镀膜室取出镀件

(二)对离子镀某些工序的特别说明

1. 镀前处理

镀前处理对离子镀是非常重要的,因为镀前处理的完善程度和质量不仅关系镀膜与基体的结合强度,还会影响镀膜的纯净度。离子镀的镀前处理与其它镀覆技术有相同点,也有其特殊之处。除油、去污的方法与电镀、化学镀都没有区别,增加的工序是水冲洗之后还要用去离子水冲洗和脱水。

镀前处理后应尽快将工件放入镀膜室进行安装。操作者接触镀前处理后的工件时必须戴洁净的橡胶手套,以免工件受二次污染。

某些国家离子沉积技术的应用已达到工业化生产的规模,刀具、量具、模具等的离子沉积处理已进入大批量生产。对镀前处理的要求更为严格,用于镀前处理的设备投资占镀膜设备的四分之一左右。下面是两种工业规模的清洗流程。

I. 用 $\text{CCl}_2\text{FCCl} + \text{CH}_3\text{CH} + \text{CH}_3\text{NO}$ 进行工件除油→用石英砂(SiO_2)喷砂→用中性皂液超声清洗→用氟里昂脱水→用氟里昂加烷基磷酸脂脱脂

II. 用三氯乙烯超声清洗→用 50°C 金属清洗液超声清洗→去离子水超声清洗两次→用氟里昂超声清洗→氟里昂蒸汽浴

鉴于环境保护的迫切需要,现在不用氟里昂的清洗剂,而用酒精、丙酮等替代。

2. 镀膜室抽真空

为了减少残余空气的污染,保证镀膜质量,镀膜室在通入惰性气体(氩气)之前要有较高的本底真空度。为此在安装好工件,关闭镀膜室之后要启动设备的真空泵抽真空。本底真空度,一般要求为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa。

3. 预热

目的是增强镀膜与基体表面间原子扩散的能力,以提高膜基结合强度。加热温度在不改变工件基体金相组织和性能的前提下应取高限。以高速钢刀具为例,预热温度一般为 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 。因为高速钢(W18Cr4V)淬火后的回火温度一般为 560°C 左右,如预热温

度再提高就可能降低高速钢刀具基体的硬度,显然这是必须避免的。

预热的方法,如加热温度不高,可以用外热源烘烤的方法,外热源可以用钼丝、碘钨灯、红外线灯等。如加热温度比较高,可以用电子或离子轰击的方法。

4. 蒸发

在空心阴极离子镀设备中,等离子弧起弧后,电子束射向坩埚并将其能量转化为热能,将坩埚内的镀材加热蒸发。所以在空心阴极离子镀设备中,空心阴极不仅是离子源,也是蒸发源。

5. 预轰击净化

用惰性气体氩气电离所产生的氩离子轰击工件,以在离子沉积之前再次净化工件表面,露出金属新鲜活化的表面。目的还是保证膜基的结合强度。

也有的离子镀用预轰击同时完成预烘烤加热和轰击净化两个过程,多弧离子镀就是一例。

6. 离子沉积

当工件达到预热温度并经轰击净化之后就可以开始镀膜沉积的阶段。不言而喻,这是离子镀最重要、最关键的一步。为了使离子沉积过程稳定,以保证镀覆质量,达到预定的要求,需要温度、压力、镀材蒸汽与反应气比例等工艺参数的最佳配合。而且为了使离子沉积过程稳定,就必须确保这些工艺参数的稳定。

第三章 化学气相沉积工艺

第一节 概 述

化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition,简称 CVD 法)是利用气态物质在固体表面发生化学反应,生成固态沉积物的过程。化学气相沉积的过程可以在常压下进行,也可以在低压下进行。CVD 技术是当前获得固态薄膜的方法之一。与物理气相沉积不同的是,沉积粒子来源于化合物的气相分解反应。可定义为在相当高的温度下,混合气体与基体的表面相互作用,使混合气体中的某些成分分解,并在基体上形成一种金属或化合物的固态薄膜或镀层。CVD 法可以沉积多种元素及其化合物,见表 6-3-1。

表 6-3-1 CVD 法沉积的元素及其化合物

元素	碳化物	氮化物	氧化物	硼化物	硅化物
B	B ₄ C	BN	B ₂ O ₃		B ₄ Si
Al		AlN	Al ₂ O ₃	—	
Ca		CaN	Ca ₂ O		
C'					
Si	SiC	Si ₃ N ₄	SiO ₂		
Ti	TiC	TiN	TiO ₂	TiB ₂	TiSi ₂
Zr	ZrC	ZrN	ZrO ₂	ZrB ₂	ZrSi ₂
Sn			SnO ₂		
Hf	HfC	HfC	HfO ₂	HfB ₂	

元素	碳化物	氮化物	氧化物	硼化物	硅化物
V	VC	VN			
Nb	NbC	NbN	Nb ₂ O ₆	NbB ₆	NbSi ₃
Ta	TaC	TaN	Ta ₂ O ₅	TaB ₂	TaSi ₂
Cr					
Mo	Mo ₂ C	—	—	MoB ₂	MoSi ₂
W	WC			WB ₂	WSi ₂
Fe	Fe ₃ C	Fe ₂ N	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ B	Fe ₂ Si

第二节 CVD 反应过程及一般原理

在反应器内进行的 CVD 过程,其化学反应是不均匀的可在衬底表面或衬底表面以外的空间进行。衬底表面的大致过程如下:

- ①反应气体向衬底表面扩散。
- ②反应气体分子被吸附于衬底表面。
- ③在表面上进行化学反应、表面移动、成核及膜生长。
- ④生成物从表面解吸。
- ⑤生成物在表面扩散。

从上面所述 CVD 反应过程可以看出,CVD 反应必须满足以下三个挥发性条件:一是反应产物必须具有足够高的蒸气压,要保证能以适当的速度被引入反应室;二是除了涂层物质之外的其他反应产物必须是挥发性的;三是沉积物本身必须有足够低的蒸气压,以使其在反应期间能保持在受热基体上。总之,CVD 法的反应物在反应条件下是气相,生成物之一是固相。

第三节 CVD 的方法

以沉积 TiC 为例,CVD 法沉积 TiC 的原理如图 6-3-1 所示。将工件置于氮气保护下,加热到 1000~1050℃,然后以氩气作载流气体把 TiCl₄ 和 CH₄ 气带入炉内反应器中,

使 $TiCl_4$ 中的钛与 CH_4 中的碳(以及工件表面的碳)化合,形成碳化钛。反应的副产物则被气流带出室外。

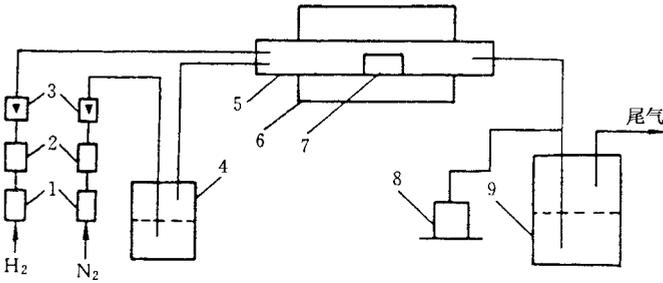
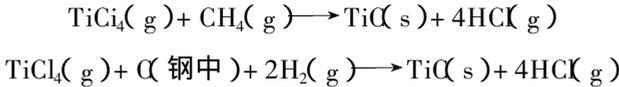


图 6-3-1 化学气相沉积设备示意图

- 1—干燥器 2—净化器 3—流量计 4— $TiCl_4$ 蒸发器;
5—反应器 6—加热器 7—工件 8—泵 9—尾气吸收器

其沉积反应如下:



气体中的氧化性组分(如微量氧、水蒸气)对沉积过程有很大影响。有氧存在时,沉积物的晶粒剧烈长大,并有分层现象产生,故选用气体不仅纯度要高(加氢气要求 99.9% 以上, $TiCl_4$ 的纯度要高于 99.5%),而且在通入反应室前必须经过净化,以除去其中的氧化性成分。

沉积过程的温度要控制适当,若沉积温度过高,则可使 TiC 层厚度增加,但晶粒变粗,性能较差;若温度过低,由 $TiCl_4$ 还原出来的钛沉积速率大于碳化物的形成速率,沉积物是多孔性的,而且与基体结合不牢。此外,还必须严格控制气体的流量以及合碳气体与金属卤化物的比例,以防游离碳沉积,使 TiC 覆盖层无法生成。实验表明,钛与碳的比例最好在 1:(0.85~0.97)之间。沉积时间应由所需镀层厚度决定,沉积时间愈长,所得 TiC 层愈厚,反之镀层愈薄。

目前为了提高镀层的结合力,在钢或硬质合金上镀层的成分常从 TiC 到 TiN 逐渐变化,即开始时镀以 TiC 使之与基体中的碳化物有较好的结合力,随后逐渐增加 N 的含量,减少 C 的含量,也就是 $T(C,N)$ 中 C 的成分减少, N 增加直至表面成为 TiN 。

钢铁材料在高温 CVD 处理后,虽然镀层的硬度很高,但基体被退火软化,在外载下易于塌陷,因此 CVD 处理后须再加以淬火回火。镀层很薄,已镀零件不能再磨削加工。如何防止热处理变形是一个很大的问题,这也限制了 CVD 法在钢铁材料上的应用,而多

用硬质合金。

第四节 CVD 的特点及应用

一、CVD 的特点

化学气相沉积法与其他涂层处理方法相比,有如下特点:

①设备简单,操作维护方便,灵活性强,既可制造金属膜、非金属膜,又可按要求制造多种成分的合金、陶瓷和化合物镀层。通过对多种原料气体的流量进行调节,能够在相当大的范围内控制产物的组分,从而获得梯度沉积物或者得到混合镀层。

②可在常压或低真空状态下工作,镀膜的绕射性好,形状复杂的工件或工件中的深孔、细孔都能均匀镀膜。

③由于沉积温度高,涂层与基体之间结合好,这样,经过 CVD 法处理后的工件,即使用在十分恶劣的加工条件下,涂层也不会脱落。

④涂层致密而均匀,并且容易控制其纯度、结构和晶粒度。

⑤沉积层通常具有柱状晶结构,不耐弯曲。但通过各种技术对化学反应进行气相扰动,可以得到细晶粒的等轴沉积层。

该法的最大缺点是沉积温度高,一般在 $700 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 范围内,许多材料都经受不了这样高的温度,使其用途受到很大的限制。

二、CVD 的应用

利用 CVD 技术,既可以沉积出玻璃态薄膜,也能制出纯度高、结构高度完整的结晶薄膜,还可沉积纯金属膜、合金膜以及金属间化合物。这些新材料由于其特殊的功能已在复合材料、微电子学工艺、半导体光电技术、太阳能利用、光纤通信、超导电技术和保护涂层等许多新技术领域得到了广泛应用。

(一) 复合材料制备

CVD 法制备的纤维状或晶须状的沉积物在发展复合材料方面具有非常大的作用。如 Be、B、Fe、 Al_2O_3 、 SiO_2 、SiC、 Si_3N_4 、AlN 和 BN 等纤维或晶须增强的 Al、Mg、Ti、Ni、Cu 及各种树脂类高分子聚合物等的复合材料,以及纤维和晶须增强的各种陶瓷类复合材

料。在陶瓷中加入微米量级的超细晶须,已证明可使复合材料的韧性得到明显的改进。

(二)微电子学工艺

导体器件,特别是大规模集成电路的制作,其基本工艺流程都是由外延、掩膜、光刻、扩散和金属连接等过程组合而成的。其中半导体膜的外延、P—N结扩散源的形成、介质隔离、扩散掩膜和金属膜的沉积等是这些工艺的核心步骤。化学气相沉积在制备这些材料层的过程中逐渐取代了硅的高温氧化和高温扩散等旧有工艺,在现代微电子学工艺中占据了主导地位。化学气相沉积高纯硅的问世使半导体进入了集成化的新时代。

(二)半导体光电技术

半导体光电技术包括半导体光源、光接受、光波导、集成光路及光导纤维等一系列基础理论和应用技术的边缘学科。CVD法可以制备半导体激光器、半导体发光器件、光接受器和光集成光路等。如集成电路是采用低温气相沉积技术制备的,应用氢化物、金属有机化合物为源的沉积方法,在绝缘的透明衬底上(如蓝宝石、尖晶石等)通过异质外延生长N族、Ⅲ—Ⅵ族化合物材料及其组合的集成化材料。

(四)太阳能利用

利用无机材料的光电转换功能制成太阳能电池是太阳能利用的一个重要途径。现已试制成功硅、砷化镓同质结电池以及利用Ⅲ—Ⅴ族、Ⅱ—Ⅵ族等半导体制成了多种异质结太阳能电池,如 SiO_2/Si 、 $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ 、 CdTe/CdS 等,它们几乎全制成薄膜形式。气相沉积和液相外延是最主要的制备技术。

(五)光纤通信

光纤通信由于其容量大、抗电磁干扰、体积小、对地形适应性高、保密性高以及制造成本低等优点,因此得到迅速发展。通信用的光导纤维是用化学气相沉积技术制得的石英玻璃棒经烧结拉制而成的。利用高纯四氯化硅和氧气可以很方便地沉积出高纯石英玻璃。

(六)超导电技术

化学气相沉积生产的 Nb_3Sn 超导材料是目前绕制高场强小型磁体的最优良材料。化学气相沉积法生产出来的其他金属间化合物超导材料还有 Nb_3Ge 、 V_3Ga 和 Nb_3Ga 等。

(七)保护涂层

化学气相沉积在保护涂层领域中得到了广泛的应用。CVD法可以沉积多种元素及其氮化物、氧化物、硼化物、硅化物和磷化物,在耐磨镀层中,用于金属切削刀具占主要地位。在切削应用中,镀层的重要性能包括硬度、化学稳定性、耐磨、减摩、高的热导以及热稳定性。满足这些要求的镀层包括 TiC 、 TiN 、 Al_2O_3 、 TaC 、 TiB_2 以及它们的组合。例如,

用 CVD 法在工模具表面上制备的耐磨涂层能显著地提高工模具使用寿命,耐磨涂层刀具的出现被誉为刀具的一场革命。除刀具外。CVD 镀层还可用于其他承受摩擦磨损的设备,如泥浆传输设备、煤的气化设备和矿井设备等。如 CVD 的钨钛合金 CM500L 镀层性能在泥浆摩擦试验中比电镀铬层的性能要好得多。在电镀镍枪筒的内壁 CVD 镀钨后,在模拟弹药通过枪筒发射的试验中,其耐剥蚀性能几乎增加 10 倍。

第五节 CVD 的新进展

气相沉积是目前制备各种类型的固体镀层的重要方法。但是,这种方法还存在一些不足。例如,一般的 CVD 法的沉积温度较高,除了少数可在 600°C 以下之外,多数都在 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 才能实现,有的甚至要在更高的温度下进行。这样高的温度容易引起零件的变形和组织上的变化,会降低基体材料的机械性能。另外,基体材料和沉积的镀层中的合金元素在高温下会发生相互扩散,在交界处形成某些脆性相,从而削弱了两者之间的结合力。所以,加热温度高是一般的 CVD 法的主要缺点,这使它在应用上受到一定的限制。近年来,在降低沉积温度和新的激活反应的方法等研究方面已取得了可喜的进展,较成功的有金属有机化合物化学气相沉积法(MOCVD)、等离子体化学气相沉积法(PCVD)、激光化学气相沉积法(LCVD)和低压化学气相沉积法(LPCVD)。

一、金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)

金属有机化合物化学气相沉积(Metal Organic Compound Chemical Vapor Deposition)是常规 CVD 技术的发展。它用在相当低的温度下能分解的金属有机化合物作初始反应物。MOCVD 的优点是在热敏感的基体上进行沉积,其缺点是沉积速率低、晶体缺陷密度高、膜中杂质多。

在这种技术中把欲镀膜层的一种或几种组分以金属烷基化合物的形式输送到反应区,而其他的组分可以氢化物的形式输送。其他的初始反应物,如氯置换的金属烷基化合物或配位化合物也可采用。

MOCVD 技术的开发是由于半导体外延沉积的需要。也曾用 MOCVD 沉积金属镀层,这是因为某些金属卤化物在高温下是稳定的而用常规 CVD 难以实现其沉积。此外,已经用金属有机化合物沉积了氧化物、氮化物、碳化物和硅化物镀层。许多金属有机化

合物在中温分解,可以沉积在如钢这样一类的基体上,所以这项技术也被称为中温 CVD (MTCVD)。

二、等离子体化学气相沉积(PCVD)

等离子体化学气相沉积(Plasma Chemical Vapor Deposition)是将低压气体放电技术应用到化学气相沉积中,仍然采用气相反应物,但利用直流电场、高频电场和微波场等使反应气体发生辉光放电。在低温等离子体中高能电子和反应气体产生非弹性碰撞,使反应气体分子电离或激发,降低了化合物分解或化合所需的能量,使反应温度降低,在低温时便可以得到化合物涂层。这种用等离子体所强化的沉积过程叫做等离子体化学气相沉积。如采用 TiCl_4 , H_2 , N_2 的混合气体,沉积反应是先由 TiCl_4 与 H_2 作用而还原成 TiCl_3 , TiCl_2 , 气相分子在工件表面吸附并与 N_2 作用而生成 TiN 。

从直流电场到高频电场都可激发等离子体,并按频率可分为直流、射频和微波三种。

直流等离子体最为简单,其中电场分布也最不均匀,在阴极附近压降最大,电场强度最高,阴极压降区的宽度与气压成反比,正因为阴极压降区的这一特性,所以它是化学反应的集中区。直流等离子体这种不均匀性看似缺点,但在 PCVD 中反而是优点。它把反应集中在作为阴极的工件表面上,加强了沉积速度,避免了反应产物在器壁上的消耗。直流 PCVD 的缺点是对不导电的基体或薄膜不能应用,因为阴极上电荷的积累会排斥进一步的沉积,并会造成积累放电,破坏正常反应。

射频等离子体化学气相沉积目前应用得最多,多采用电容耦合,其中又可分为电极式和无电极式。电极式装置在反应器中设有大面积平板电极,优点是可以容纳较多的工件。但这种装置离化率低于 1%,即等离子体的内能不高。其原因是:金属电极表面是离子复合和分子去激发的有效触媒。无电极式离化率较高,其反应器多由石英管制成。

微波等离子体化学气相沉积是由波导管发射出的频率为 2540MHz 的微波,照射到放电管内,激励气体放电。微波等离子体的特点是活性强,激发的亚稳态原子多,寿命长 (10^{-1}s)。这对提高沉积离子活性、降低化学气相沉积温度是非常有利的。

PCVD 法的应用和 CVD 法相似。在硬质合金表面做镀层时由于温度低,基体不易脱碳,镀层下仍能保持基体中 WC 的含量,镀层后整体的横断强度下降不多,在切削过程中不易发生硬质合金刀头的折断。PCVD 法要求的真空度比 PVD 低,设备成本也比 PVD 法和 CVD 法的低。PCVD 法的结合强度比 PVD 法好,镀后刀具的色泽可以和 PVD 的金黄色相似,因此在一定程度上取代了 PVD 法和 CVD 法,有着良好的发展前景。

三、激光化学气相沉积(LCVD)

激光化学气相沉积(Laser Induced Chemical Vapor Deposition)和一般的CVD法不同,一般的CVD法是使整个基片上都产生沉积层,而LCVD法是用激光束仅对基片上需要沉积薄膜的部位照射光线,结果只在基片上局部的部位形成沉积层。激光器的强度和辐射时间对沉积的薄膜的厚度有很大的影响,薄膜的厚度可以控制得小于10nm,也可以大于20 μm 。所沉积的薄膜的直径也与辐射条件有关,最小的可以控制到激光束直径的1/10,这样就避免了由于大面积的加热而引起基体性质的变化。激光化学气相沉积是新出现的技术,通过激光激活而使常规CVD技术得到强化,工作温度大大降低,在这个意义上LCVD类似于PCVD技术。

LCVD的应用包括激光光刻、大规模集成电路掩膜的修正、激光蒸发—沉积以及金属化。

四、低压化学气相沉积(LPCVD)

低压化学气相沉积(Low Pressure Chemical Vapor Deposition)的压力范围一般在1Pa到40kPa之间。由于低压下分子平均自由程增加,因而加快了气态分子的输运过程,反应物质在工件表面的扩散系数增大,使薄膜的均匀性得到改善。对于表面扩散动力学控制的外延生长,可增大外延层的均匀性,这在大面积大规模外延生长中(例如大规模硅器件工艺中的介质膜外延生长)是必要的。但是对于由质量输送控制的外延生长,上述效应并不明显。低压外延生长对设备要求较高,必须有精确的压力控制系统,增加了设备成本。低压外延有时是必须采用的手段,如当化学应对压力敏感时,常压下不易进行的反应,在低压下变得容易进行。低压外延有时会影响分凝系数。

第四章 分子束外延制膜技术

第一节 外延的基本概念

外延是一种制备单晶薄膜的技术。若外延层与衬底材料在结构和性质上相同,则称为同质外延,如硅衬底上外延硅层等。若两者不同,则称为异质外延,如蓝宝石上外延硅层等。典型的外延方法有气相外延法、液相外延法和分子束外延法。

气相外延就是上节介绍的化学气相沉积(CVD)在单晶表面的沉积过程。它的反应源从外部供给,容易控制,能进行三元素如 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 等的结晶生长。它还可以使衬底和外延层两者的晶格常数逐渐趋于一致,并可能控制生长过程中外延层的混晶比。

液相外延是将溶质放入溶剂中,在一定温度下形成均匀溶液,然后将溶液缓慢冷却,通过饱和点(液相线)时,有固体析出而进行结晶生长的方法,它能制得纯度高和结晶优良的外延层,而且能连续生长多层结晶膜。但是这种方法在控制薄膜的厚度和控制生长方向及混晶组分比方面还存在一些问题。

分子束外延(MBE)是将真空蒸发镀膜加以改进和提高而形成的一种成膜技术。在超高真空环境中,将薄膜诸组分元素的分子束流,直接喷到温度适宜的衬底表面上,在合适的条件下就能沉积出所需要的外延层。MBE的突出优点在于能生长极薄的单晶膜层,并且能精确地控制膜厚和组分与掺杂。适于制作微波、光电和多层结构器件,从而为制作集成光学和超大规模集成电路提供有利手段。

第二节 MBE 装置原理

MBE 装置如图 6-4-1 所示。它主要由工作室、分子束喷射源和各种监测控制仪器组成。为了保证外延层的质量、减少缺陷,工作室中的压强应不高于 10^{-8} Pa,同时产生分子束时的压强也要达到 10^{-6} Pa。因此,工作室一般应由无油超高真空系统进行排气,并具有较大的抽速,除有主排气系统外还装有离子泵,以便把多余的分子束排走。对 20L 的真空室要用抽速为 500L/s 的大抽速离子泵才行。喷射源周围装有液氮屏蔽罩,在喷射源后面还特别配有辅助排气系统以降低喷射源周围的气体本底压强。为控制分子束的种类和强度,在分子束经过的路径上安有四级质谱仪(QMS)。为评价结晶性能,工作室中还有装有高能电子衍射仪(HEED)的电子枪。工作室上部配有调节衬底位置的操作器,在操作器下面为空气锁,以便在不破坏真空度的情况下更换样品。

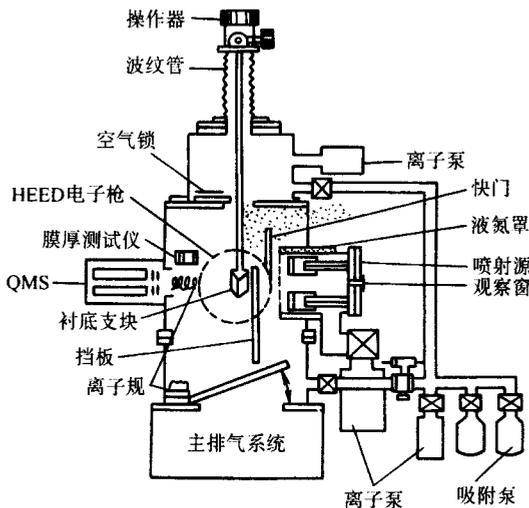


图 6-4-1 分子束外延装置

将沉积薄膜所需要的物质如 Al、Ca 和掺杂剂等分别放入系统中若干喷射源的坩埚内,加热使物质熔化(升华)就能产生相应的分子束。图 6-4-2 表示掺杂物为 $(Al_xGa_{1-x}As)$ 的 MBE 的基本单元示意图。在 MBE 中,现在多采用克努曾喷射源(即孔径远小于容器内蒸气分子的平均自由程),而且从每一个喷射源中出来的分子束流的中心部分与衬

底相交,通过选择合适的喷射源的炉温和衬底的温度,就可得到所希望的化学组分和按晶格位置生长的结晶薄膜。为了控制外延的生长,在每个喷射源和衬底之间都单独装有挡板(快门),可瞬间打开与关闭。

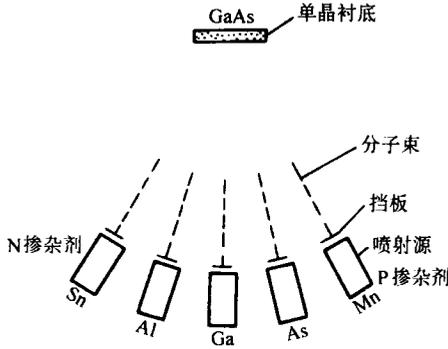


图 6-4-2 分子束外延喷射源的示意图

分子束向衬底喷射,当蒸气分子与衬底表面为几个原子间距时,由于受到表面力场的作用而被吸附于衬底表面,并能沿表面进一步迁移,然后在适当的位置上释放出潜热,形成晶核或嫁接到晶格结点上。但是也有可能因其能量大而重返回到气相中。因此,在一定的温度下,吸附与解析处于动态平衡。常以粘附系数来表示被化学吸附的分子数与入射到表面的分子数的比例。由于吸附通常是放热过程,所以会使衬底温度增高而不利于吸附,导致粘附系数下降等。许多资料表明,在获得 III - V 族化合物半导体外延层的过程中,衬底温度大多数都在 500 ~ 600℃ 时容易生长单晶薄膜。

分子束外延中的掺杂是把杂质元素装入喷射源中,以便在结晶生长过程中进行掺杂。例如,GaAs 使用的 N 型杂质有 Sn、Ce、Si,P 型杂质有 Mn、Mg、Be、Zn 等。在 MBE 中,只要适当选择衬底温度,通过控制分子束流的强度就能得到生长速率为 0.1 ~ 1μm/h、掺杂浓度为 $10^{13} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 的外延层。

需要指出的是,分子束外延不仅要控制喷射源的温度,而且还要直接监控分子束的强度和种类,从而控制外延生长条件。

第三节 MBE 的特点

MBE 是一种将原子一个一个地在衬底上进行沉积的方法,因此它与通常 CVD 外延

和真空蒸发镀膜相比,有以下的典型特点。

1. MBE 虽然也是一个以气体分子论为基础的蒸发过程,但它并不是以蒸发温度为监控参数,而是用系统中的四级质谱仪和原子吸收光谱等现代分析仪器,精密地监控分子束的种类和强度,从而严格地控制生长过程和生长速率。

2. MBE 是一个超高真空的沉积过程,既不需要考虑中间化学反应,也不受质量传输的影响,并且利用开闭挡板(快门)来实现对生长和中断的瞬时控制。因此,膜的组分和掺杂浓度可随着源的变化而迅速调整。

3. MBE 的显著特点之一是生长速率低,大约为 $1\mu\text{m}/\text{h}$,相当于每秒一个单原子层,因此 MBE 使微细加工在结构上的分辨率比化学气相沉积和液相外延技术提高近两个数量级。

4. 在获得单晶薄膜的技术中,MBE 的衬底温度最低,因此有利于减少自掺杂。

5. 由于衬底和分子束源分开,所以可以随时观察生长面的外貌,有利于科学研究。

6. MBE 能有效地利用平面技术,用它制作的肖特基势垒特性达到或超过 CVD 和 LPE 制作的肖特基势垒特性。

由此可见,MBE 特别适用于生长具有复杂剖面的薄外延层。可用它制作固体微波器件、光电器件、多层周期结构器件和单分子层的薄膜等。

第五章 离子束合成薄膜技术

第一节 离子束在薄膜合成中的应用

离子束与激光束、电子束一起合称为“三束”，在表面技术中有着重要的应用。离子注入作为一项重要的表面改性技术已在前文作了介绍，而在本章介绍离子束在气相沉积技术中的应用。

离子束沉积法是利用离化的粒子作为镀膜物质，在比较低的基材温度下能形成具有优良特性的薄膜。近年来它已引起人们的广泛注意。在光电子、微电子等领域的各种薄膜器件的制作中，要求各种不同类型的薄膜具有极好的控制性，因而对沉积技术提出了很高的要求。而且，在材料加工、机械工业的各个领域，对工件表面进行特殊的薄膜处理，可以大大提高制品的使用寿命和使用价值，因此镀膜技术在这方面的应用十分广泛。通过对电气参数的控制，可以方便地控制离子，这是离子束沉积的独特优点，所以离子束沉积是非常有吸引力的薄膜形成法。

离子束在薄膜合成中的应用大致可分为以下六类：

- (1) 直接引出式离子束沉积；
- (2) 质量分离式离子束沉积；
- (3) 离子镀，即部分离子化沉积；
- (4) 簇团离子束沉积；
- (5) 离子束溅射沉积；

(6) 离子束增强沉积。

在所有这些离子束沉积法中,可以变化和调节的参数包括:入射离子的种类、入射离子的能量、离子电流的大小、入射角、离子束的束径、沉积粒子中离子所占的百分比、基材温度、沉积室的真空度等等。

上述六类方法中,离子束溅射沉积和离子镀已分别在本篇第二章中作了介绍,本章介绍其他四类离子束沉积法。

第二节 直接引出式离子束沉积技术

这是一类非质量分离式离子束沉积,最早(1971年)由 Aisenberg 和 Chahot 用于碳离子制取类金刚石碳膜。用离子源发生碳离子,阴极和阳极的主要部分都是由碳构成。把氙气引入放电室中,加上外部磁场,在低压条件下使其发生辉光放电,依靠离子对电极的溅射作用产生碳离子。碳离子和等离子体中的氙离子同时被引到沉积室中,由于基材上施加负偏压,这些离子加速照射在基材上。根据实验结果,室温下用能量为 $50\text{eV} \sim 60\text{eV}$ 的碳离子,在 Si、NaCl、KCl、Ni 等基材上,得到了类金刚石碳膜,电阻率高达 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$,折射率大约为 2,不溶于无机酸和有机酸,有很高的硬度。

第三节 质量分离式离子束沉积技术

离子束沉积的特点是易于控制沉积离子的能量,可以使离子束偏转,因而可以用质量分析器净化离子束,获得高纯度的膜层。这种装置主要由离子源、质量分离器和超高真空沉积室三部分组成。通常,基材和沉积室处于接地的电位,因此照射基材的沉积离子的动能由离子源上所加的正电位($0 \sim 3000\text{V}$)束决定。另一方面,为从离子源引出更多的离子电流,质量分离器和束输运所必要的真空管路的一部分施加负高压($-10\text{kV} \sim -30\text{kV}$)。

在这种方式中,为了形成高纯度膜,应尽可能减少沉积室中残留气体在基材上附着。例如离子源部分利用两台油扩散泵,质量分离后采用涡轮分子泵,沉积室中采用离子泵

排气,以保证在 10^{-6} Pa 的真空度下进行离子照射。

离子束沉积采用的离子源通常要求用金属离子直接作镀料离子。这类离子是由电极与熔融金属之间的低压弧光放电产生的。离子能量为 100eV 左右,镀膜速率受离子源提供离子速率的限制,远低于工业生产采用的蒸镀和磁控溅射。主要用于新型薄膜材料的研制。

第四节 簇团离子束沉积技术

它是用离子簇束(Ion Cluster Beam, ICB)进行镀膜的方法。离子簇束的产生有多种方法。图 6-5-1 是一种常用的簇团离子束沉积装置示意图。坩埚中被蒸发物质由坩埚的喷嘴向高真空沉积室中喷射,利用由绝热膨胀产生的过冷现象,形成由 $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$ 个原子相互弱结合而形成的团块状原子集团(簇团),经电子照射使其离化,每个集团中只要有一个原子电离,则此团块就带电。在负电压的作用下,这些簇团被加速沉积在基片上。没有被离化的中性集团,也带有一定的动能,其大小与由喷嘴喷出时的速度相对应。因此,被电离加速的簇团离子和中性簇团粒子都可以沉积在基材表面层生长。

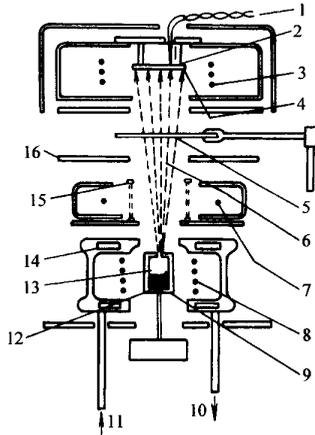


图 6-5-1 簇团离子束沉积装置示意图

- 1—热电偶 2—基片支架 3—加热器 4—基片 5—档板 6—簇团离子及中性粒子团束;
- 7—离化用热电子灯丝 8—坩埚加热器 9—坩埚 10—冷却水出口; 11—冷却水进口;
- 12—蒸镀物质; 13—喷射口; 14—冷却水 15—电离化所用电子的引出栅极; 16—加速电极

由于簇团离子的电荷/质量比小,即使进行高速率沉积也不会造成空间粒子的排斥作用或膜层表面的电荷积累效应。通过各自独立地调节蒸发速率、电离效率、加速电压等,可以在 $1\text{eV} \sim 100\text{eV}$ 的范围内对每个沉积原子的平均能量进行调节,从而有可能对薄膜生长的基本过程进行控制,得到所需要特性的膜层。

ICB 法可以制取金属、化合物、半导体等各种膜,也可采用多蒸发源直接制取复合膜,并且膜层性能可以控制,因而是广种具有实用意义的制膜技术。

第五节 离子束增强沉积技术

离子束增强沉积(Ion Beam Enhanced Deposition, IBED)是将离子注入与镀膜结合在一起,即在镀膜的同时,使具有一定能量的轰击(注入)离子不断地射到膜与基材的界面,借助于级联碰撞导致界面原子混合,在初始界面附近形成原子混合过渡区,提高膜与基材之间的结合力,然后在原子混合区上,再在离子束参与下继续生长出所要求厚度和特性的薄膜。

离子束增强沉积经常称为离子束辅助沉积(Ion Beam Assisted Deposition,简称 IBAD)。本篇介绍过在真空蒸镀时采用的 IBAD 法,即在蒸镀的同时,用离子束轰击基材。除了用电子束或电阻加热的蒸镀方式外,IBED 沉积方式也可以是离子束溅射沉积、分子束外延等。这种技术具有下列优点:

- (1)原子沉积和离子注入各参数可以精确地独立调节;
- (2)可在较低的轰击能量下,连续生长几微米厚的、组分一致的薄膜;
- (3)可在室温下生长各种薄膜,避免高温处理对材料及精密零部件尺寸的影响;
- (4)在膜和基材界面形成连续的原子混合区,提高附着力。

IBED 所用的离子束能量一般在 30eV 到 100keV 之间。对于光学薄膜、单晶薄膜生长以较低能量离子束为宜,而合成硬质薄膜时要用较高能量的离子束。还可用来合成梯度功能薄膜、智能材料薄膜等新颖的表面层材料。

第七篇

化学转化膜新工艺、新技术

第一章 概 论

第一节 概 述

化学转化膜技术就是通过化学或电化学手段,使金属表面形成稳定的化合物膜层的技术。其主要内容包括 氧化膜或发蓝技术、磷酸盐膜技术、铬酸盐膜技术、草酸盐膜技术、阳极氧化膜技术等。以溶胶-凝胶法可在金属表面制得薄陶瓷膜,也是化学转化的结果。

化学转化膜技术的一般原理是:使某种金属与某种特定的腐蚀液相接触,在一定条件下两者发生化学反应,在金属表面上形成一层附着力良好的、难溶的生成物膜层。这些膜层,或者能保护基体金属不受水和其它腐蚀介质的影响,或者能提高有机涂膜的附着性和耐老化性,或者能赋予表面其它性能。

为了提高转化膜的耐腐蚀性,首先要求转化膜的结晶组织或难溶性盐本身对外界的温度变化、腐蚀性离子的侵蚀等具有足够的稳定性。转化膜结晶粒子的组织也应当十分致密,以阻止腐蚀性溶液通过结晶间隙到达金属表面。

关于无机盐构成的转化膜与底材金属之间究竟以什么方式相结合尚是难以弄清的问题。例如氧化膜同基体的结合,一般认为是在界面处存在着若干层氧的扩散层,这种扩散层的存在,对金属底材与无机盐膜层相结合起着重要作用。而磷酸盐结晶膜的结合力,有人认为是由于金属铁晶格与磷酸盐晶格两者形成相连续的面结合作用所产生的。

一、转化膜形成的基本方式

使金属表面生成转化膜通常有两种方式:一种是在处理液中不含重金属离子,而使

金属表面的金属与阴离子反应生成转化膜 ;另一种是在处理液与底材金属之间虽然也发生了某种程度的溶解现象 ,但主要还是依靠处理液本身含有的重金属离子的成膜作用。前者使用的处理剂称为非成膜型处理剂 ,其使用实例有磷酸铁、铬酸盐等 ;后者使用的处理剂称为成膜型处理剂 ,其使用实例是磷酸锌、磷酸锰等。

考虑到溶胶—凝胶膜在一定意义上也是用化学转化法得到的 ,因此也放在本章进行介绍。其使用的处理剂属于成膜型处理剂。

二、转化膜的基本用途

(一)防锈

防锈用化学转化膜主要用于以下两种情况 (1)对部件有一般的防锈要求 ,如涂防锈油等 ,转化膜作为底层很薄时即可应用 (2)对部件有较高的防锈要求 ,部件又不受挠曲、冲击等外力作用 ,转化膜要求均匀致密 ,且以厚者为佳。

(二)耐磨

耐磨用化学转化膜广泛地应用于金属与金属面互相摩擦的部位。表面上的磷酸盐膜层具有很小的摩擦系数 ,因此减少了金属面间的摩擦阻力。这种磷酸盐膜层还具有良好的吸油作用 ,在金属接触面间产生了一缓冲层 ,从化学和机械两个方面保持了基体 ,从而减小磨损。

(三)涂装底层

作为涂装底层的化学膜要求膜层致密、质地均匀、薄厚适宜、晶粒细小。

(四)塑性加工

金属材料表面形成磷酸盐膜后再进行塑性加工 ,例如进行钢管、钢丝等冷拉伸 ,是磷酸盐膜层最新的应用领域之一。采用这种方法对钢材进行拉拔时 ,可以减小拉拔力 ,延长拉拔模具寿命 ,减少拉拔次数。该法在挤出工艺、深拉伸工艺等各种冷加工方面均有广泛的应用。

(五)绝缘等功能性膜

磷酸盐膜层是电的不良导体 ,所以很早就用它作为硅钢板绝缘层。这种绝缘层的特点是占空系数小 ,耐热性良好 ,而且在冲裁加工时可减少工具的磨损等。用溶胶—凝胶制得的膜 ,目前大多是功能性的。

三、转化膜技术的发展动向

当前 ,世界上有关金属的化学成膜技术发展非常迅速 ,每月发表的有关专利文献就

达数十篇之多。从目前看,化学成膜技术今后的主要发展动向是:

- (1)化学表面处理技术必须与新的涂装技术的发展相适应,即开发和研制适合于新型涂料和涂装方式的化学处理剂;
- (2)开发研制对金属件无需清理即可形成保护转化膜的化学处理剂;
- (3)开发研制不产生污染的化学处理剂;
- (4)开发研制能简化工艺、缩短流程的化学处理剂;
- (5)开发研制应用于大型构件的化学处理剂;
- (6)开发具有更致密、保护性能更好的转化膜;
- (7)开发具有更高硬度、更耐磨的转化膜;
- (8)开发具有特殊功能的转化膜。

第二节 化学成膜的基础理论

一、磷酸盐膜化学反应机理

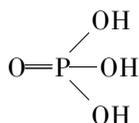
(一)含氧磷酸

含氧磷酸种类很多(表 7-1-1),但用于化学成膜主要采用的是正磷酸,其它酸可用作辅助材料。

表 7-1-1 各种含氧磷酸

名称	分子式	通式	金属可置换的 H ⁺ 数
正磷酸	$P_2O_5 \cdot 3H_2O$	H_3PO_4	3
焦磷酸	$P_2O_5 \cdot 2H_2O$	$H_4P_2O_7$	4
偏磷酸	$P_2O_5 \cdot H_2O$	HPO_3	1
次磷酸	$P_2O_4 \cdot 2H_2O$	$H_4P_2O_6$	4
正亚磷酸	$P_2O_3 \cdot 3H_2O$	H_3PO_3	3
焦亚磷酸	$P_2O_3 \cdot 2H_2O$	$H_4P_2O_5$	2
偏亚磷酸	$P_2O_3 \cdot H_2O$	HPO_2	1
次亚磷酸		H_3PO_2	1
三聚磷酸		$H_5P_3O_{10}$	5

正磷酸是三元酸,其结构式是:



可与金属化合形成三种类型的盐。其分子式如下:

(1)一代磷酸盐或磷酸二氢盐,化学式为 $M(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (M 为二价金属);

(2)二代磷酸盐或磷酸一氢盐,化学式为 $M\text{HPO}_4$;

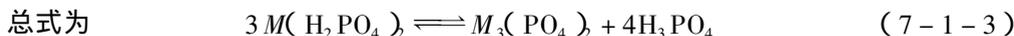
(3)三代磷酸盐或正磷酸盐,化学式为 $M_3(\text{PO}_4)_2$ 。

正磷酸在稀水溶液中按下式进行电离:



一代磷酸盐的任何金属盐均溶于水,二代、三代磷酸盐除碱金属及铵盐外不溶于水。

一代磷酸盐在一定浓度及温度条件下呈现如下的电离平衡:



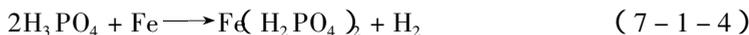
碱金属及镁、钙等磷酸盐在高温下仅有轻微电离,锰盐主要按(7-1-1)式电离,锌盐几乎全按(7-1-3)式电离。

(二) 锰、锌系磷酸盐膜化学反应机理

按下面的比例配制溶液:



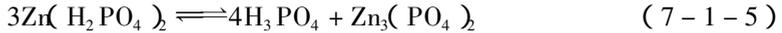
在 97~99℃ 下加热 1h,溶液会发生式(7-1-1)的电离反应。在反应平衡之后,溶液中存在着一定数量的磷酸分子,未电离的 $M_n(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 分子以及不溶性的 $M_n\text{HPO}_4$ 沉淀。若把经过净化的钢铁件浸入此溶液之中,则会发生以下反应:



由于氢气的析出,使得钢与溶液的界面处的 pH 值升高,因此式(7-1-1)平衡被打破,会继续自左而右进行,生成 $M_n\text{HPO}_4$,这些不溶性的 $M_n\text{HPO}_4$ 沉淀在工件表面上,即形成膜层。对形成的膜层进行分析,发现膜层中除有锰及磷酸根外还有铁。铁进入是由于在膜层形成过程中一直伴随着式(7-1-4)的反应,即不断形成水溶性的 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,

再进一步按式(7-1-1)电离生成不溶性的 FeHPO_4 而沉积于膜层之中。

磷酸锌膜的形成机理如下 磷酸二氢锌会发生下面的水解反应



生成的 H_3PO_4 会与 Fe 发生式(7-1-4)的反应而形成氢, 这会使反应(7-1-5)向右移动, 并且使 Fe 的界面处 pH 值不断上升, 溶液中所生成的不溶性磷酸锌浓度不断增加, 最后终于超越了它的溶度积。而且由于 Fe 离子从基体进入溶液中的扩散速率一般比反应的速率低, 因此三代磷酸锌能够迅速而整齐地沉积在金属表面上, 成为致密的膜层。

研究表明, 此三代磷酸锌膜层是由磷锌矿及磷千枚岩两种晶型以不同的比例组成的, 通常以前者含量较多, 但随着含 Fe 量的增大, 后者比例不断增大。磷锌矿结晶的化学式为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 属斜方晶系结晶, 磷千枚岩的化学式是 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 属于单斜晶系结晶。两种结晶均为水合物。这两种结晶从晶型结构上看十分相似, 在显微镜下分辨不出差异, 仅是磷千枚岩组织中含有二价铁, 即使处理液中有氧化剂存在, 结晶中含有的铁仍保持二价。

用电化学的观点也可以解释磷酸盐处理液处理钢铁时所发生的反应。钢铁表面上由于组织、结构、成分的不均匀可形成许多局部的微电池, 在微电池的阳极部位, 铁以离子状态溶出, 在阴极部位 H^+ 接受电子而产生氢气。氢气的析出使得式(7-1-1)或(7-1-5)反应向右进行, 生成不溶性磷酸盐。按 W. Machu 的学说, 这些磷酸盐以结晶形态在阴极部位析出, 与铁表面直接以晶格连结的形式相结合。

(三) 铁系磷酸盐膜生成机理

磷酸铁系膜层处理液有以下两种:

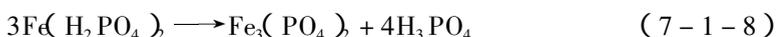
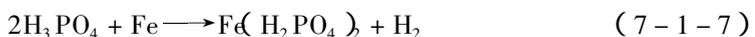
(1) 处理液为含有磷酸二氢钠(或铵)和表面活性剂的水溶液。使用本处理液时成膜反应与脱脂操作可以同时进行。

(2) 由碱金属磷酸二氢盐与氧化剂(例如氯酸盐、溴酸盐、钨酸盐等)所组成的处理液, 需在完成脱脂、清洗等规定操作之后再行成膜操作。

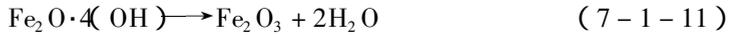
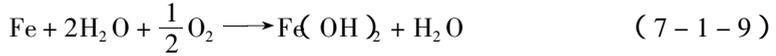
上述的两种处理液, 通常含磷酸二氢钠 $10 \sim 15\text{g/L}$, 加热到 50°C 时呈现出下式所示的轻微解离反应:



溶液中的 pH 值为 $5.5 \sim 6$ 。当式(7-1-6)达到平衡时, 再把这种溶液喷淋在钢铁表面上, 会发生如下反应:

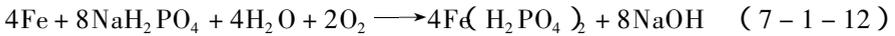


Fe 的电位 - pH 图中,在 pH 值为 5.5 ~ 6 的条件下,铁能与含氧溶液反应生成氢氧化亚铁,经过干燥脱水后生成氧化铁。生成的 Fe_2O_3 与 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 都是构成膜层的主要组分。



W. Machu 对非成膜型磷酸盐处理液的成膜机理作了如下说明:

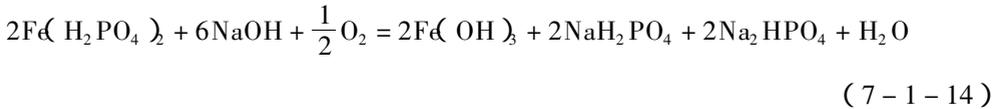
把磷酸二氢钠喷涂在钢铁表面之后,发生式(7-1-12)的反应,并首先生成水溶性的磷酸二氢亚铁:



生成的 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的一部分与氢氧化钠反应形成不溶性磷酸铁:



反应式(7-1-12)的 NaOH 剩余部分在氧存在的条件下还可与残余的磷酸二氢铁反应,生成不溶性的水合氢氧化铁:



水合氢氧化铁经过干燥后转换为氧化铁:



因此,最终的反应生成物是不溶性磷酸铁与氧化铁。

(四)成膜过程的加速作用

磷化工艺的重要进展是工艺时间的缩短,由最初的 2.5h,发展到目前的几秒钟。这主要是加速剂的作用。

磷化虽然是一个化学反应,但是从根本上是一个电化学反应。这是因为材料表面一浸入磷化液,会产生微阳极或微阴极,但是,磷化膜的沉积是发生在哪一个部位,是有争议的。不过,W. Machu 的观点似乎容易被接受,他认为沉积发生在微阴极部位,其试验依据是:只有阴极极化处理或用交流处理才能加速磷化膜的形成,而阳极极化处理效果却相反。因此 W. Machu 认为,增加阴极区将会加速成膜,促进阴极极化的因素都可以加速磷化过程。

氧化剂,例如氯酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、过氧化物等是最常用的加速剂。磷化液中

加入微量的氧化剂,对阴极有去极化作用,提高了微电池的电流密度,甚至使阳极大部表面被极化封闭,由此增加了阴极-阳极的面积比,结果大大增加了磷化膜的形成速率。

像碱金属亚硫酸盐、苯甲醛等还原剂可以使阳极区转化为阴极区,从而增大阴极面积,因此也有氧化剂的加速效果。

电极电位比铁高的重金属,如 Cu, Ni, Co, Ag 均可通过电化学反应沉积在钢的表面上。这些金属在新构成的铁-贵金属微电池中起微阴极的作用,增加了阴极的表面积。有资料介绍,只要加入 0.002% ~ 0.004% 的 Cu 离子,便可把磷化速率提高 6 倍,但如果加入过多的铜只能得到铜的覆盖层而得不到磷化膜。

前苏联的 Khain 曾在处理液中添加一价 (Na^+ , K^+ , NH_4^+) 二价 (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) 三价 (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) 金属的硝酸盐并添加各种不同浓度的游离硝酸以调配处理液的酸度,研究其对膜生成所需的时间、膜重、颜色、厚度及对保护性能的影响,结果发现 Na 盐和 K 盐对这些性能并无影响,铵盐有助于促进膜层形成,但所生成的膜层性能不佳;二价盐中的 Mn, Zn 及 Cd 盐等可以促进膜层形成,而 Ca, Sr 及 Ba 盐却延缓膜层生成时间,就生成的膜层性能来说,除 Zn 的硝酸盐外,其它金属硝酸盐对成膜性能均有不良影响;三价盐都能延缓膜层形成时间,且膜的性能不好,游离硝酸加到 1.5g/L 时能促进膜生成,加入过量时则起延缓作用,膜的性质也变坏,这些结果示于图 7-1-1 和图 7-1-2 中。

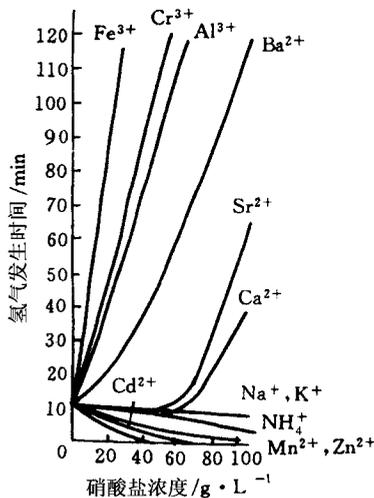


图 7-1-1 在 Fe-Mn 磷酸盐处理液中浸渍钢板时氢气发生的时间

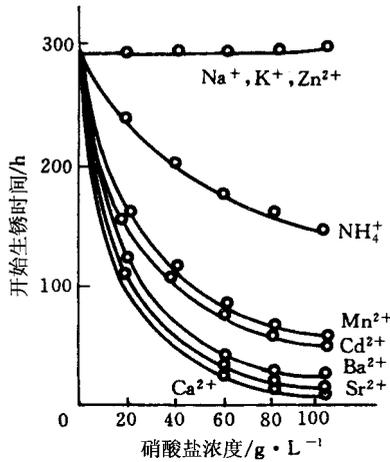


图 7-1-2 硝酸盐浓度对生成膜的耐蚀性影响(3% NaCl 溶液喷雾试验)

(五) 磷化反应速率

通常膜层生成的速率有下列关系式：

$$Kt = \ln \frac{F_{a0}}{F_a} \text{ 或 } K = \frac{2.303}{t} \lg \frac{F_{a0}}{F_a}$$

- 式中 K ——为速率常数 min^{-1} ；
- t ——为反应时间 min ；
- F_a ——为在 t 时间内存在的阳极面积 cm^2 ；
- F_{a0} ——为原始自由阳极面积 cm^2 。

速率常数 K 愈大, 反应速率愈大, 成膜时间愈短, 效果愈好。

K 是下列三个物理量的函数：

$$K = f(\text{温度, 金属本性, 溶液组成})$$

温度和 K 的关系可以用动力学反应式表示：

$$K = K_{\max} e^{-E_a/RT}$$

- 式中 K ——为在温度 T 时的速率常数 min^{-1} ；
- K_{\max} ——为最大速率常数(相应的活化能为零) min^{-1} ；
- E_a ——为活化能 J/mol ；
- R ——为气体常数；
- T ——为温度 K 。

由上式可见, 随着温度的上升, 速率常数 K 亦相应增大, 最后达到最大值。

因此,操作温度原则上应当尽量提高,但由于溶液中的某些溶质在高温时可能引起分解和变质,所以温度的升高应有一定限度。磷酸盐浸渍法操作温度范围在工业上广泛采用 60~100℃,此时膜重可达 30mg/dm² 以上。操作温度不能随便降低,因温度低了磷酸盐溶液将接近于钝化状态,且成膜时间延长。

使用特殊溶液的常温磷酸盐处理法,虽可得到极薄的膜层(5~11mg/dm²),但该膜在许多方面不能满足使用要求。

金属的组成对速率常数 K 有很大影响,但在大多数情况下伴随有多种催化作用,所以具体影响是很复杂的。另外,金属材料的表面状态也与速率常数有密切关系,表面愈粗糙,则形成膜层的最大膜重也愈大,达到最大膜重所需的时间也愈短。显微粗糙度的提高,可导致晶核的增加,晶核数量越多,速率常数就越大,一般认为晶核数量与粗糙度成正比。

处理液的性质也是影响速率常数的重要因素。处理液性质包括浓度、相界面处的扩散系数、溶液成分进入晶格时结晶的排列情况以及催化作用和抑制作用等。

用磷酸盐进行化学处理时,无论任何状态,成膜反应速率都仅受扩散速率的支配。当溶液浓度超过极限值之后,对速率常数 K 无明显影响。关于界面上的扩散情况可用 Fick 定律加以说明:

$$dn = D \cdot S \cdot \frac{C_A - C_B}{H} dt$$

式中 n ——为到达金属表面的自由活性磷酸盐离子量, mol/L;

D ——为扩散系数, cm/min;

S ——为金属表面积, cm²;

$C_A - C_B$ ——为自由活性磷酸盐离子量的浓度降, mol/L;

H ——为膜层厚度, cm;

t ——为时间, min;

C_A ——为溶液中的自由活性磷酸盐离子浓度, mol/L;

C_B ——为接近金属表面处自由活性磷酸盐离子浓度, mol/L。

由上式可见,离子浓度差($C_A - C_B$)及结合层厚度(H)是扩散速率的决定因素。但对于磷酸盐成膜反应($C_A - C_B$)大体一定, S 为常数, D 仅受特定的溶液添加物的影响,因此只有 H 是变量,即膜层愈薄扩散愈快,反应速率愈大。

二、铬酸盐膜化学反应机理

铬酸盐膜的形成是因为六价铬化合物有以下性质:①在酸性溶液里铬酸盐是强氧化

剂,会使金属表面上生成不溶性盐或增加天然氧化膜的厚度;②铬酸的还原物通常是不溶性的,例如 Cr_2O_3 ;③金属的铬酸盐(例如 ZnCrO_4)通常是不溶性的;④铬酸盐能参加许多复杂反应,而生成包括被处理金属离子在内的复合物沉积,当有些添加剂存在时更是如此。

铬酸盐膜层可分为两种类型,即黄色与绿色的铬酸盐膜。铬酸盐主要用于铝材及锌材表面的成膜,也可在镉、铁、黄铜、铜、镁、锡、银等金属表面上析出。

铬酸盐的成膜过程可大致分为三步:

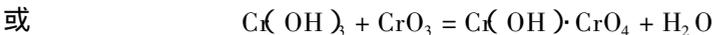
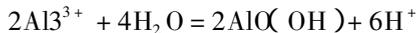
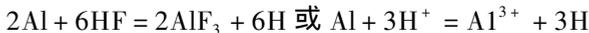
①金属表面被氧化而变成离子转入溶液,同时产生原子氢;

②初生的原子氢会使一定的6价铬还原成3价铬,由于表面的 H^+ 被消耗而使附近的 pH 值升高,使还原的3价铬以胶体的氢氧化铬形式在表面沉淀;

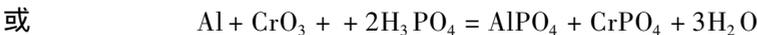
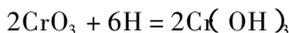
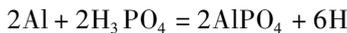
③氢氧化铬沉淀的同时,会吸附一定的6价铬,构成一定组成的铬酸盐膜。

铬酸盐膜的颜色及组成不同表明在处理液中的反应机理不同。例如铝材材料表面的黄色铬酸盐膜层中含24%~28%的 Cr^{3+} , 0.4%的 Cr^{6+} , 1.5%~7%的 Al , 0.3%~4%的 F , 即主要由碱性氧化铬、氢氧化铬、少量铬酸铬、氟化铬组成,只含少量的磷酸盐。而按照某种配方制得的绿色铬酸盐膜层中含15%~17%的 P , 18%~20%的 Cr^{3+} , 4%~5%的 Al , 0.2%以上的 F , 但不含 Cr^{6+} , 组成相当于磷酸铬类、磷酸铝类,再加上极少量的氟化铬以及碱性氧化铬。

铝上的黄色铬酸盐膜的反应可表示如下:



铝上的绿色铬酸盐膜的反应可表示如下:



因膜层为水合物所组成,除 AlPO_4 , CrPO_4 外还有 $3 \sim 4\text{molH}_2\text{O}$ 。

锌材表面的铬酸盐膜的形成基本上与铝材成膜情况相同。锌材的成膜初期有一小

部分锌与酸反应,反应生成物不断向溶液中扩散。在局部阴极处产生的电子将三氧化铬或铬酸离子还原为铬离子或氢氧化铬,此氢氧化铬进一步与过量的三氧化铬反应形成铬酸铬。生成的可溶性硫酸锌或氯化锌的一部分直接转化生成铬酸锌。根据酸性铬酸盐溶液浓度和反应时间不同而形成各种厚度的铬酸盐膜,膜层透明呈黄色、褐色或橄榄绿色。

三、草酸盐膜化学反应机理

草酸盐膜的用途几乎只是为了使合金钢及铁-铬-镍合金易于冷拉拔或挤压加工,耐腐蚀性不如磷酸盐膜,很少作为防护性膜层使用。所采用的草酸溶液属于非成膜型溶液。草酸盐成膜机理较复杂,根据 W. Machu 的研究认为,草酸盐处理液在多数情况下都含有亚硫酸盐或硫代硫酸盐及草酸,成膜反应属于电化学反应和非均质系化学反应。

与磷酸盐的处理工艺一样,草酸盐处理工艺的初期反应是草酸、亚硫酸盐对底材金属的溶解反应,金属表面先形成金属硫化物层,继而溶液中的草酸根与通过硫化物层向溶液扩散的金属离子形成不溶性草酸盐 FeC_2O_4 、 NiC_2O_4 及 $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 等。这些盐以晶体形式在硫化物膜的孔隙里沉积,和硫化物膜牢固地结合在一起。

铁在金属表面上生成草酸盐膜的化学式是 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,单斜晶型,晶格常数 $a_0 = 1.206\text{nm}$, $c_0 = 0.9085\text{nm}$, $\beta = 127^\circ 58'$ 。

在不锈钢表面上生成草酸盐膜层,通常需在处理液中加入活化剂氟化物、氯化物及硫氰酸盐等,还要加入促进剂如钛或钼盐。从理论上讲加入硝酸盐对成膜是有害的,但在实践中仍然采用,这是因为如果不加入硝酸盐会发生下述问题:①膜过厚,润滑能力下降;②产生孔蚀;③有大量残渣附着在处理物表面上也会使润滑能力下降。

四、化学氧化机理

不同金属的化学氧化反应机理也不相同。常用金属的化学氧化反应将在相关章节中介绍。化学氧化过程中在金属上形成的氧化层都是典型的转化层。氧化物的形成反应应该属于局部化学反应。铝、锌、铜表面氧化反应相当简单,因为产生的金属离子仅以一种氧化态出现,而铁的氧化态则多于一种,问题也就变得复杂些。金属氧化物的组成并不完全符合化学计算的化学式。

化学氧化过程中,膜层厚度的增长是非线性的,按指数规律增长(图 7-1-3),这是因为化学氧化过程具有自抑制的性质。

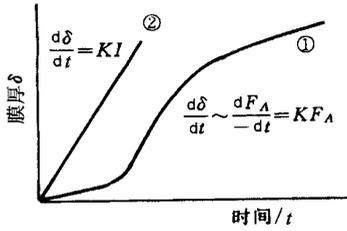


图 7-1-3 在化学氧化①和电化学氧化②过程中，膜层厚度和时间的关系

假定膜层在金属表面的阳极区形成，在给定时间 t 的反应速率取决于阳极的表面积 F_A ，则有：

$$-\frac{dF_A}{dt} = KF_A$$

这样一来，随着金属表面的阳极区域被氧化膜覆盖，反应速率按指数规律降低。

第二章 氧化处理技术

第一节 钢铁的化学氧化

钢铁的化学氧化是指钢铁在含有氧化剂的溶液中进行处理,使其表面生成一层均匀的蓝黑到黑色膜层的过程,也称钢铁的“发蓝”或“发黑”。根据处理温度的高低,钢铁的化学氧化可分为高温化学氧化和常温化学氧化。这两种方法所用的处理液成分不同,膜的组成不同,成膜机理不同。

一、钢铁高温化学氧化

高温化学氧化是传统的发黑方法,采用含有亚硝酸钠的浓碱性处理液,在 140°C 左右的温度下处理 $15\text{min} \sim 90\text{min}$ 。高温化学氧化得到的是以磁性氧化铁(Fe_3O_4)为主的氧化膜,膜厚一般只有 $0.5\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$,最厚可达 $2.5\mu\text{m}$ 。氧化膜具有较好的吸附性。将氧化膜浸油或作其他后处理,其耐蚀性能可大大提高。由于氧化膜很薄,对零件的尺寸和精度几乎没有影响,因此在精密仪器、光学仪器、武器及机器制造业中得到广泛应用。

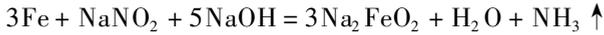
(一) 钢铁高温氧化的机理

钢铁在含有氧化剂的碱性溶液中的氧化处理是一种化学和电化学过程。

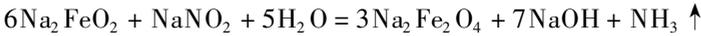
1. 化学反应机理。

钢铁浸入溶液后,在氧化剂和碱的作用下,表面生成 Fe_3O_4 氧化膜,该过程包括以下三个阶段:

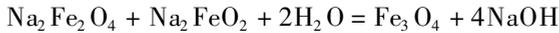
钢铁表面在热碱溶液和氧化剂(亚硝酸钠等)的作用下生成亚铁酸钠



亚铁酸钠进一步与溶液中的氧化剂反应生成铁酸钠

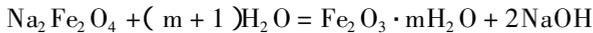


铁酸钠($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$)与亚铁酸钠(Na_2FeO_2)相互作用生成磁性氧化铁



在钢铁表面附近生成的 Fe_3O_4 其在浓碱性溶液中的溶解度极小,很快就从溶液中结晶析出,并在钢铁表面形成晶核,而后晶核逐渐长大形成一层连续致密的黑色氧化膜。

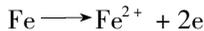
在生成 Fe_3O_4 的同时,部分铁酸钠可能发生水解而生成氧化铁的水合物



含水氧化铁在较高温度下失去部分水而形成红色沉淀物附在氧化膜表面,成为红色挂灰,或称“红霜”,这是钢铁氧化过程中常见的故障,应尽量避免。

2. 电化学反应机理。

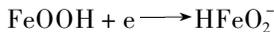
钢铁浸入电解质溶液后即在表面形成无数的微电池,在微阳极区发生铁的溶解



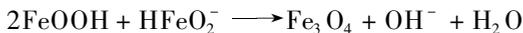
在强碱性介质中有氧化剂存在的条件下,二价铁离子转化为三价铁的氢氧化物



与此同时,在微阴极上氢氧化物被还原



随之,相互作用,并脱水生成磁性氧化铁。



3. 氧化膜的成长。

上面讨论了氧化膜的形成过程,氧化膜实际成长时,由于四氧化三铁在金属表面上成核和长大的速度不同,氧化膜的质量也不同。氧化物的结晶形态符合一般结晶理论,四氧化三铁晶核能够长大必须符合总自由能减小的规律,否则晶核就会重新溶解。四氧化三铁在各种饱和浓度下都有自己的临界晶核尺寸。四氧化三铁的过饱和度愈大,临界晶核尺寸愈小,能长大的晶核数目愈多,晶核长大成晶粒并很快彼此相遇,从而形成的氧化膜比较细致,但厚度比较薄。反之,四氧化三铁的过饱和度愈小,则临界晶核尺寸愈大,单位面积上晶粒数目愈少,氧化膜结晶粗大,但膜比较厚。因此所有能够加速形成四氧化三铁的因素都会使膜厚减小,而能减缓四氧化三铁形成速度的因素能使膜增厚。所以适当控制四氧化三铁的生成速度是钢铁化学氧化的关键。

(二) 钢铁高温氧化工艺

表 7-2-1 是钢铁高温氧化工艺,有单槽法和双槽法两种工艺。单槽法操作简单,使用广泛,其中配方 1 为通用氧化液,操作方便,膜层美观光亮,但膜较薄;配方 2 氧化速度快,膜层致密,但光亮度稍差。双槽法是钢铁在两个质量浓度和工艺条件不同的氧化溶液中进行两次氧化处理,此法得到的氧化膜较厚,耐腐蚀性较高,而且还能消除金属表面的红霜。由配方 3 可获得保护性能好的蓝黑色光亮的氧化膜;由配方 4 可获得较厚的黑色氧化膜。

表 7-2-1 钢铁高温氧化工艺

氧化液组成的质量浓度 /g·L ⁻¹	单槽法		双槽法			
	配方 1	配方 2	配方 3		配方 4	
			第一槽	第二槽	第一槽	第二槽
氢氧化钠	550 ~ 650	600 ~ 700	500 ~ 600	700 ~ 800	550 ~ 650	700 ~ 800
亚硝酸钠	150 ~ 200	200 ~ 250	100 ~ 150	150 ~ 200		
重铬酸钾		25 ~ 32				
硝酸钠					100 ~ 150	150 ~ 200
工艺规范						
温度/°C	135 ~ 145	130 ~ 135	135 ~ 140	145 ~ 152	130 ~ 135	140 ~ 150
时间/min	15 ~ 60	15	10 ~ 20	45 ~ 60	15 ~ 20	30 ~ 60

1. 氢氧化钠。

提高氢氧化钠的质量浓度,氧化膜的厚度稍有增加,但容易出现疏松或多孔的缺陷,甚至产生红色挂灰;质量浓度过低时,氧化膜较薄,产生花斑,防护能力差。

2. 氧化剂。

提高氧化剂的质量浓度,可以加快氧化速度,膜层致密、牢固。氧化剂的质量浓度低时,得到的氧化膜厚而疏松。

3. 温度。

提高溶液温度,生成的氧化膜层薄,且易生成红色挂灰,导致氧化膜的质量降低。

4. 铁离子含量。

氧化溶液中必须含有一定的铁离子才能使膜层致密,结合牢固。铁离子浓度过高,氧化速度降低,钢铁表面易出现红色挂灰。对铁离子含量过高的氧化溶液,可用稀释沉

淀的方法,将以 Na_2FeO_4 及 Na_2FeO_2 形式存在的铁变成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉淀去除。然后加热浓缩此溶液,待沸点升至工艺范围,便可使用。

5. 钢铁含碳量。

钢铁中含碳量增加,组织中的 Fe_3C 增多,即阴极表面增加,阳极铁的溶解过程加剧,促使氧化膜生成的速度加快,故在同样温度下氧化,高碳钢所得到的氧化膜一定比低碳钢的薄。

钢铁发黑后,经热水清洗、干燥后,在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下的 L-AN32 全损耗系统用油、锭子油或变压器油中浸 $3\text{min} \sim 5\text{min}$,以提高耐蚀性。

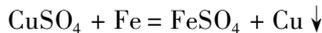
二、钢铁常温化学氧化

钢铁常温化学氧化一般称为钢铁常温发黑,这是 80 年代以来迅速发展的新技术。与高温发黑相比,常温发黑具有节能、高效、操作简便、成本较低、环境污染小等优点。常温发黑得到的表面膜主要成分是 CuSe ,其功能与 Fe_3O_4 膜相似。

(一)钢铁常温发黑机理

常温发黑的机理到目前为止研究的尚不够成熟,下面简单介绍一些观点。

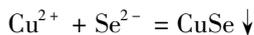
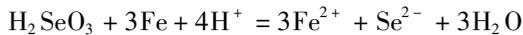
多数人认为,当钢件浸入发黑液中时,钢铁件表面的 Fe 置换了溶液中的 Cu^{2+} ,铜覆盖在工件表面。



覆盖在工件表面的金属铜进一步与亚硒酸反应,生成黑色的硒化铜表面膜。



也有人认为,除上述机理外,钢铁表面还可以与亚硒酸发生氧化还原反应,生成的 Se^{2+} 与溶液中的 Cu^{2+} 结合生成 CuSe 黑色膜。



尽管目前对发黑机理的认识尚不完全一致,但是黑色表面膜的成分经各种表面分析被一致认为主要是 CuSe 。

(二)钢铁常温发黑工艺

表 7-2-2 是钢铁常温发黑液配方。常温发黑操作简单,速度快,通常为 $2\text{min} \sim 10\text{min}$,是一种非常有前途的新技术。目前还存在发黑液不够稳定、膜层结合力稍差等问题。常温发黑膜用脱水缓蚀剂、石蜡封闭,可大大提高其耐蚀性。

表 7-2-2 钢铁常温发黑工艺规范

发黑液组成的质量浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	配方 1	配方 2
硫酸铜	1~3	2.0~2.5
亚硒酸	2~3	2.5~3.0
磷酸	2~4	
有机酸	1.0~1.5	
十二烷基硫酸钠	0.1~0.3	
复合添加剂	10~15	
氯化钠		0.8~1.0
对苯二酚		0.1~0.3
pH	2~3	1~2

常温发黑液主要由成膜剂、pH 缓冲剂、络合剂、表面润湿剂等组成。这些物质的正确选用和适当的配比是保证常温发黑质量的关键。

1. 成膜剂。

在常温发黑液中,最主要的成膜物质是铜盐和亚硒酸,它们最终在钢铁表面生成黑色 CuSe 膜。在含磷发黑液中,磷酸盐亦可参与生成磷化膜,可称为辅助成膜剂。辅助成膜剂的存在往往可以改善发黑膜的耐蚀性和附着力等性能。

2. pH 缓冲剂。

常温发黑一般将 pH 控制在 2~3 的范围之内。若 pH 过低,则反应速度太快,膜层疏松,附着力和耐蚀性下降。若 pH 过高,反应速度缓慢,膜层太薄,且溶液稳定性下降,易产生沉淀。在发黑处理过程中,随着反应的进行,溶液中的 H^+ 不断消耗,pH 将升高。加入缓冲剂的目的就是维持发黑液的 pH 在使用过程中的稳定性。磷酸-磷酸二氢盐是常用的缓冲剂。

3. 络合剂。

常温发黑液中的络合剂主要用来络合溶液的 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} ,但对这两种离子络合的目的是不同的。

当钢件浸入发黑液中时,在氧化剂和酸的作用下, Fe 被氧化成 Fe^{2+} 进入溶液。溶液中的 Fe^{2+} 可以被发黑液中的氧化性物质和溶解氧进一步氧化成 Fe^{3+} 。微量的 Fe^{3+} 即可与 SeO_3^{2-} 生成 $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ 白色沉淀,使发黑液浑浊失效。若在发黑液中添加如柠檬酸、抗坏血酸等络合剂时,它们会与 Fe^{2+} 生成稳定的络合物,避免了 Fe^{2+} 的氧化,起到了稳

定溶液的作用。因此,这类络合剂也有人称之为溶液稳定剂。

另外,表面膜的生成速度对发黑膜的耐蚀性、附着力、致密度等有很大的影响。发黑速度太快会造成膜层疏松,使附着力和耐蚀性下降。因此,为了得到较好的发黑膜,必须控制好反应速度,不要使成膜速度太快。有效降低反应物的浓度,可以使成膜反应速度降低。 Cu^{2+} 是主要成膜物质,加入柠檬酸、酒石酸盐、对苯二酚等能与 Cu^{2+} 形成络合物的物质可以有效地降低 Cu^{2+} 的浓度,使成膜时间延长至10min左右。这类络合剂也称之为速度调整剂。

4. 表面润湿剂。

表面润湿剂的加入可降低发黑溶液的表面张力,使液体容易在钢铁表面润湿和铺展,这样才能保证得到均匀一致的表面膜。所使用的表面润湿剂均为表面活性剂,常用的有十二烷基磺酸钠、OP-10等。有时也将两种表面活性剂配合使用,效果可能会更好。表面润湿剂的用量一般不大,通常占发黑液总质量的1%左右。

第二节 有色金属的化学氧化

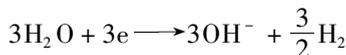
一、铝及铝合金的化学氧化

铝及铝合金经过化学氧化可得到厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ 的氧化膜,膜层多孔、具有良好的吸附性,可作为有机涂层的底层,但其耐磨性和耐蚀性均不如阳极氧化膜好。化学氧化法的特点是设备简单,操作方便,生产效率高,不消耗电能,成本低。该法适用于一些不适合阳极氧化的铝制品的表面处理。

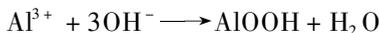
铝在 $\text{pH}4.45 \sim 8.38$ 之间均能形成化学氧化膜,但机理尚不清楚,估计与铝在沸水介质中的成膜反应是一致的。铝在沸水中成膜属于电化学的性质,即在局部电池的阳极上发生如下的反应:



同时阴极上发生下列反应:



阴极反应导致金属与溶液界面液相区的碱度提高,于是进一步发生以下反应:



产生在界面液层中的 AlOOH 转化为难溶的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体并吸附在表面上,形成了氧化膜。

铝及其合金化学氧化的工艺按其溶液性质可分为碱性氧化法和酸性氧化法两大类,表 7-2-3 是化学氧化的工艺规范。按配方 1 得到的氧化膜膜层较软,空隙率高,吸附性好,但耐蚀性差,主要用作有机涂料底层。配方 2 中加入硅酸钠,起缓蚀作用,获得的氧化膜无色,硬度较高,空隙率低,吸附性差,耐蚀性较高。配方 3 得到的氧化膜电阻小,导电性好,耐蚀性较好,但膜很薄,硬度低,不耐磨。由配方 4 得到的氧化膜较薄,韧性好,耐蚀性好,氧化后不必钝化或填充。

表 7-2-3 化学氧化工艺规范

溶液组成的质量浓度 / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
碳酸钠	40 ~ 60	40 ~ 50		
铬酸钠	15 ~ 25	10 ~ 20		
氢氧化钠	2 ~ 8			
硅酸钠		0.6 ~ 1		
铬酐			4 ~ 5	1 ~ 2
铁氰化钾			0.5 ~ 0.7	
磷酸				10 ~ 15
氟化钠			1 ~ 1.2	3 ~ 5
工艺规范				
温度/ $^{\circ}\text{C}$	90 ~ 100	90 ~ 95	25 ~ 35	20 ~ 25
时间/min	3 ~ 5	8 ~ 10	0.5 ~ 1	8 ~ 15
适用范围	钝铝,铝镁、铝锰、铝硅合金	含重金属的铝合金	纯 L5 及 LF21、LF3、LF11、ZL107、ZL108 等合金	变形铝及其合金、铝铸件

二、镁合金的化学氧化

用化学氧化法可在镁合金表面上获得厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 的氧化膜。由于氧化膜薄而软,使用中易损伤,所以一般用作有机涂料的底层,以提高涂料与基体的结合力和防护性能。

镁合金化学氧化的配方很多,使用时应根据合金材料、零件表面状况及使用要求,选

择合适的工艺。表 7-2-4 给出部分典型化学氧化配方及工艺规范。

表 7-2-4 镁合金化学氧化配方及工艺规范

溶液组成的质量浓度 /g·L ⁻¹	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
重铬酸钾	125 ~ 160	40	30 ~ 50	15
铬酐	1 ~ 3			
硫酸铵	2 ~ 4			15
醋酸	10 ~ 40		5 ~ 8	
硫酸铬钾		20		
硫酸铝钾			8 ~ 12	
重铬酸铵				15
硫酸锰				10
工艺规范				
pH	3 ~ 4		2 ~ 4	4 ~ 5
温度/℃	60 ~ 80	80 ~ 90	温度	90 ~ 100
时间/min	0.5 ~ 2	0.1 ~ 1	3 ~ 5	10 ~ 20
特点	适用于切削 加工零件	适用于尺寸精密 的电子制件	通用氧化液	黑色氧化

为提高氧化膜的耐蚀性,凡经配方 1 ~ 3 氧化处理的镁合金零件应在下述溶液及条件下进行封闭处理:

重铬酸钾 40g/L ~ 50g/L

温度 90℃ ~ 98℃

时间 15min ~ 20min

三、铜及铜合金的化学氧化

通过化学氧化的方法,可以在铜及黄铜、青铜等铜合金表面获得各种颜色的膜层,膜层主要成分是 CuO 或 Cu₂O。铜及铜合金表面漂亮的膜层具有很好的装饰功能。表 7-2-5 是铜及铜合金的化学氧化配方及工艺规范。

表 7-2-5 铜合金化学氧化配方及工艺规范

溶液组成的质量浓度 /g·L ⁻¹	配方 1	配方 2	配方 3
硫酸铜	60	60	
碳酸铜	10		
氨水		200	
高锰酸钾		8	7.5
硫化铵	40		
氢氧化钾	20		
工艺规范			
温度/°C	35	25	90
时间/min	15	8	2
色泽	红~黑	棕	棕

第三章 铝及铝合金的阳极氧化工艺

第一节 概 述

阳极氧化是指在适当的电解液中,以金属作为阳极,在外加电流作用下,使其表面生成氧化膜的方法。通过选用不同类型、不同浓度的电解液,以及控制氧化时的工艺条件,可以获得具有不同性质、厚度在几十至几百微米(铝自然氧化膜层厚 $0.010\mu\text{m} \sim 0.015\mu\text{m}$)的阳极氧化膜。下面所述的是铝及其合金的氧化膜的性质和用途。

1. 氧化膜结构的多孔性。氧化膜具有多孔的蜂窝状结构,膜层的空隙率决定于电解液的类型和氧化的工艺条件。氧化膜的多孔结构,可使膜层对各种有机物、树脂、地蜡、无机物、染料及油漆等表现出良好的吸附能力,可作为涂镀层的底层,也可将氧化膜染成各种不同的颜色,提高金属的装饰效果。

2. 氧化膜的耐磨性。铝氧化膜具有很高的硬度,可以提高金属表面的耐磨性。当膜层吸附润滑剂后,能进一步提高其耐磨性。

3. 氧化膜的耐蚀性。铝氧化膜在大气中很稳定,因此具有较好的耐蚀性,其耐蚀能力与膜层厚度、组成、空隙率、基体材料的成分以及结构的完整性有关。为提高膜的耐蚀能力,阳极氧化后的膜层通常再进行封闭或喷漆处理。

4. 氧化膜的电绝缘性。阳极氧化膜具有很高的绝缘电阻和击穿电压,可以用作电解电容器的电介质层或电器制品的绝缘层。

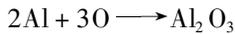
5. 氧化膜的绝热性。铝氧化膜是一种良好的绝热层,其稳定性可达 1500°C ,因此在

瞬间高温下工作的零件,由于氧化膜的存在,可防止铝的熔化。氧化膜的热导率很低,约为 $0.419\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})\sim 1.26\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

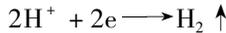
6. 氧化膜的结合力。阳极氧化膜与基体金属的结合力很强,很难用机械方法将它们分离,即使膜层随基体弯曲直至破裂,膜层与基体金属仍保持良好的结合。

第二节 阳极氧化膜的形成机理

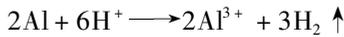
铝及其合金的阳极氧化所用的电解液一般为中等溶解能力的酸性溶液,铝作为阴极,仅起导电作用。铝及其合金进行阳极氧化时,在阳极发生下列反应:



在阴极发生下列反应:



同时酸对铝和生成的氧化膜进行化学溶解,其反应如下:



氧化膜的生成与溶解同时进行,氧化初期,膜的生成速度大于溶解速度,膜的厚度不断增加,随着厚度的增加,其电阻也增大,结果使膜的生长速度减慢,一直到与膜溶解速度相等时,膜的厚度才为一定值。

此外,还可以通过阳极氧化的电压—时间曲线来说明氧化膜的生成规律(图 7-3-1)。

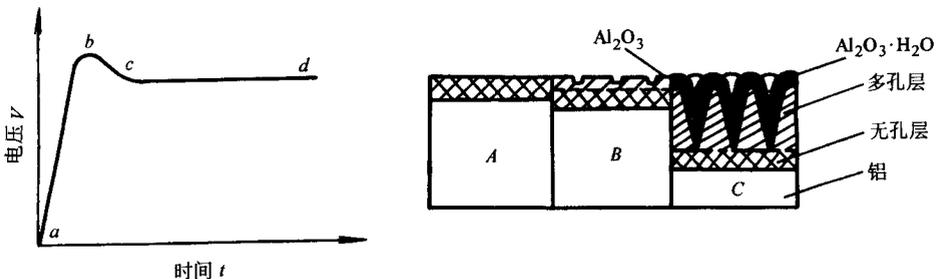


图 7-3-1 阳极氧化特性曲线与氧化膜生长过程示意图

整个阳极氧化电压—时间曲线大致分为三段:

第一段 A :无孔层形成。曲线 ab 段 ,通电刚开始的几秒到几十秒时间内 ,电压由零急剧增至最大值 ,该值称为临界电压。表明此时在阳极表面形成了连续的、无孔的薄膜层。此膜的出现阻碍了膜层的继续加厚。无孔层的厚度与形成电压成正比 ,与氧化膜在电解液中的溶解速度成反比。

第二段 B :多孔层形成。曲线 bc 段 ,电压达到最大值以后 ,开始有所下降 ,其下降幅度为最大值的 $10\% \sim 15\%$ 。表明无孔膜开始被电解液溶解 ,出现多孔层。

第三段 C :多孔层增厚。曲线 cd 段 ,经过约 $20s$ 的氧化 ,电压开始进入平稳而缓慢的上升阶段。表明无孔层在不断地被溶解形成多孔层的同时 ,新的无孔层又在生长 ,也就是说多孔层在不断增厚 ,在每一个膜胞的底部进行着膜的生成和溶解的过程。当膜的生成速度和溶解速度达到动态平衡时 ,即使氧化时间再延长 ,氧化膜的厚度也不会再增加 ,此时应停止阳极氧化过程。

第三节 铝及其合金的阳极氧化工艺

铝及其合金阳极氧化的方法很多 ,这里主要介绍常用的硫酸阳极氧化、铬酸阳极氧化和草酸阳极氧化。铝及其合金的其他阳极氧化法还有硬质阳极氧化、瓷质阳极氧化等。

一、硫酸阳极氧化

在稀硫酸电解液中通以直流或交流电对铝及其合金进行阳极氧化。可获得 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 厚 ,吸附性较好的无色透明氧化膜。该法工艺简单 ,溶液稳定 ,操作方便。表 7-3-1 是硫酸阳极氧化的工艺规范。

表 7-3-1 硫酸阳极氧化的工艺规范

溶液组成的质量浓度 $/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	直流法		交流法
	配方 1	配方 2	
硫酸	150 ~ 200	160 ~ 170	100 ~ 150
铝离子 Al^{3+}	< 20	< 15	< 25
工艺规范			

溶液组成的质量浓度 /g·L ⁻¹	直流法		交流法
	配方 1	配方 2	
温度/℃	15 ~ 25	0 ~ 3	15 ~ 25
阳极电流密度/A·dm ⁻²	0.8 ~ 1.5	0.4 ~ 6	2 ~ 4
电压/V	18 ~ 25	16 ~ 20	18 ~ 30
氧化时间/min	20 ~ 40	60	20 ~ 40
适用范围	一般铝及铝合金装饰	纯铝和铝镁合金装饰	一般铝及铝合金装饰

(一) 硫酸的质量浓度的影响

硫酸的质量浓度高,膜的化学溶解速度加快,所生成的膜薄且软,空隙多,吸附力强,染色性能好。降低硫酸的质量浓度,则氧化膜生长速度较快,而空隙率较低,硬度较高,耐磨性和反光性良好。

(二) 温度的影响

电解液的温度对氧化膜质量影响很大,当温度在 10℃ ~ 20℃ 之间时,所生成的氧化膜多孔,吸附性能好,并富有弹性,适宜染色,但膜的硬度较低,耐磨性较差。如果温度高于 26℃,则氧化膜变疏松且硬度低。温度低于 10℃,氧化膜的厚度增大,硬度高,耐磨性好,但空隙率较低。因此,生产时必须严格控制电解液的温度。

(三) 电流密度的影响

提高电流密度则膜层生长速度加快,氧化时间可以缩短,膜层化学溶解量减少,膜较硬,耐磨性好。但电流密度过高,则会因焦耳热的影响,使膜层溶解作用增加,导致膜的生长速度反而下降。电流密度过低,氧化时间很长,使膜层疏松,硬度降低。

(四) 时间的影响

阳极氧化时间可根据电解液的质量浓度、温度、电流密度和所需要的膜厚来确定。在相同条件下,随着时间延长,氧化膜的厚度增加,空隙增多。但达到一定厚度后,生长速度会减慢下来,到最后不再增加。

(五) 搅拌的影响

搅拌能促使溶液对流,使温度均匀,不会造成因金属局部升温而导致氧化膜的质量下降。搅拌的设备有空压机和水泵。

(六) 合金成分的影响

铝合金成分对膜的质量、厚度和颜色等有着十分重要的影响,一般情况下铝合金中的其他元素使膜的质量下降。对 Al-Mg 系合金,当镁的质量分数超过 5% 且合金结构

又呈非均匀体时,必须采用适当的热处理使合金均匀化,否则会影响氧化膜的透明度;对 Al-Mg-Si 系合金,随硅含量的增加,膜的颜色由无色透明经灰色、紫色,最后变为黑色,很难获得均匀颜色的膜层;对 Al-Cu-Mg-Mn 合金,铜使膜层硬度下降,空隙率增加,膜层疏松,质量下降。在同样的氧化条件下,在纯铝上获得的氧化膜最厚,硬度最高,耐蚀性最好。

二、铬酸阳极氧化

经铬酸阳极氧化得到的氧化膜厚度为 $2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$,空隙率低,膜层质软,耐磨性较差。由于铝的溶解少,形成氧化膜后,零件仍能保持原来的精度和表面粗糙度,故该工艺适用于精密零件。表 7-3-2 是铬酸阳极氧化工艺规范。

表 7-3-2 铬酸阳极氧化工艺规范

溶液组成的质量浓度 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	配方 1	配方 2	配方 3
铬酐	50 ~ 60	30 ~ 40	95 ~ 100
工艺规范			
温度/ $^{\circ}\text{C}$	33 ~ 37	38 ~ 42	35 ~ 39
阳极电流密度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	1.5 ~ 2.5	0.2 ~ 0.6	0.3 ~ 2.5
电压/V	0 ~ 40	0 ~ 40	0 ~ 40
氧化时间/min	60	60	35
阴极材料	铅板或石墨		
适用范围	一般切削加工件和钣金件	经过抛光的零件	纯铝及包铝零件

(一) 铬酐的质量浓度

铬酐含量过高或过低,氧化能力都降低,但稍微偏高是允许的。铬酐含量过低的电解液不稳定。会造成膜层质量下降。

(二) 杂质

在铬酸阳极氧化电解液中的氯离子、硫酸根离子和三价铬离子都是有害的杂质。氯离子会引起零件的蚀刻,硫酸根离子数量的增加会使氧化膜从透明变为不透明,并缩短铬酸液的使用寿命;三价铬离子过多会使氧化膜变得暗而无光。

(三) 电压

在阳极氧化开始的 15min 内,使电压从 0V 逐渐升至 40V,每次上升不超过 5V,以保

持电流在规定的范围内,当槽电压达 40V 后,一直保持到氧化结束。

三、草酸阳极氧化

草酸是一种弱酸,对铝及铝合金的腐蚀作用较小,因此草酸阳极氧化得到的氧化膜硬度较高,膜较厚,可达 $60\mu\text{m}$,耐蚀性好,具有良好的电绝缘性能。随铝中合金元素及含量的不同,膜层可得各种鲜艳的颜色,表 7-3-3 是草酸阳极氧化工艺规范。

草酸阳极氧化电解液对氯离子非常敏感,其质量浓度超过 0.04g/L 膜层就会出现腐蚀斑点。三价铝离子的质量浓度也不允许超过 3g/L 。

表 7-3-3 草酸阳极氧化工艺规范

溶液组成质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	配方 1	配方 2	配方 3
草酸	27~33	50~100	50
工艺规范			
温度/ $^{\circ}\text{C}$	15~21	35	35
阳极电流密度/ $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$	1~2	2~3	1~2
电压/V	110~120	40~60	30~35
氧化时间/min	120	30~60	30~60
电源	直流	交流	直流
适用范围	纯铝材料电绝缘	纯铝和铝镁合金装饰	

第四节 阳极氧化膜的着色和封闭

铝及其合金经阳极氧化处理后,在其表面生成了一层多孔氧化膜,经过着色和封闭处理后,可以获得各种不同的颜色,并能提高膜层的耐蚀性、耐磨性。

一、氧化膜的着色

(一)无机颜料着色

无机颜料着色机理主要是物理吸附作用,即无机颜料分子吸附于膜层微孔的表面,进行填充。该法着色色调不鲜艳,与基体结合力差,但耐晒较好。表 7-3-4 是无机颜

料着色的工艺规范。从表可见,无机颜料着色所用的染料分为两种,经过阳极氧化的金属要在两种溶液中交替浸渍,直至两种盐在氧化膜中的反应生成物数量(颜料)满足所需的色调为止。

表 7-3-4 无机颜料着色的工艺规范

颜色	组成	质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/min	生成的有色盐
红色	醋酸钴 铁氰化钾	50~100 10~50	室温	5~10	铁氰化钾
蓝色	亚铁氰化钾 氯化铁	10~50 10~100	室温	5~10	普鲁士蓝
黄色	铬酸钾 醋酸铅	50~100 100~200	室温	5~10	铬酸铅
黑色	醋酸钴 高锰酸钾	50~100 12~25	室温	5~10	氧化钴

(二)有机染料着色

有机染料着色机理比较复杂,一般认为有物理吸附和化学反应。有机染料分子与氧化铝化学结合的方式有:氧化铝与染料分子上的磺基形成共价键;氧化铝与染料分子上的酚基形成氢键;氧化铝与染料分子形成络合物。有机染料着色色泽鲜艳,颜色范围广,但耐晒性差。表 7-3-5 是有机染料着色的工艺规范。配制染色液的水最好是蒸馏水或去离子水而不用自来水,因为自来水中的钙、镁等离子会与染料分子络合形成络合物,使染色液报废。

表 7-3-5 有机染料着色的工艺规范

颜色	染料名称	质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/min	pH 值
红色	1. 茜素红(R)	5~10	60~70	10~20	4.5~5.5
	2. 酸性大红(GR)	6~8	室温	2~15	
	3. 活性艳红	2~5	70~80		
	4. 铝红(GLW)	3~5	室温	5~10	
蓝色	1. 直接耐晒蓝	3~5	15~30	15~20	4.5~5.5
	2. 活性艳蓝	5	室温	1~5	4.5~5.5
	3. 酸性蓝	2~5	60~70	2~15	4.5~5.5

颜色	染料名称	质量浓度/ $g \cdot L^{-1}$	温度/ $^{\circ}C$	时间/min	pH 值
金黄色	1. 茜素黄(S)	0.3	70 ~ 80	1 ~ 3	5 ~ 6
	茜素红(R)	0.5			
	2. 活性艳橙	0.5	70 ~ 80	5 ~ 15	5 ~ 5.5
	3. 铝黄(GLW)	2.5	室温	2 ~ 5	
黑色	1. 酸性黑(ATT)	10	室温	3 ~ 10	4.5 ~ 5.5
	2. 酸性元青	10 ~ 12	60 ~ 70	10 ~ 15	
	3. 苯胺黑	5 ~ 10	60 ~ 70	15 ~ 30	5 ~ 5.5

(三) 电解着色

电解着色是把经阳极氧化的铝及其合金放入含金属盐的电解液中进行电解,通过电化学反应,使进入氧化膜微孔中的重金属离子还原为金属原子,沉积于孔底无孔层上而着色。由电解着色工艺得到的彩色氧化膜具有良好的耐磨性、耐晒性、耐热性、耐腐蚀性和色泽稳定持久等优点,目前在建筑装饰用铝型材上得到了广泛的应用。表 7-3-6 是电解着色的工艺规范。电解着色所用电压越高,时间越长,颜色越深。

表 7-3-6 电解着色的工艺规范

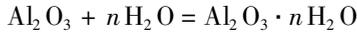
颜色	组成	质量浓度/ $g \cdot L^{-1}$	温度/ $^{\circ}C$	交流电压/V	时间/min
金黄色	硝酸银	0.4 ~ 10	温度	8 ~ 20	0.5 ~ 1.5
	硫酸	5 ~ 30			
青铜色 →褐色 →黑色	硫酸镍 硼酸 硫酸铵 硫酸镁	25 25 15 20	20	7 ~ 15	2 ~ 15
青铜色 →褐色 →黑色	硫酸亚锡 硫酸 硼酸	20 10 10	15 ~ 25	13 ~ 20	5 ~ 20
紫色 →红褐色	硫酸铜 硫酸镁 硫酸	35 20 5	20	10	5 ~ 20
黑色	硫酸钴 硫酸铵 硼酸	25 15 25	20	17	13

二、氧化膜的封闭处理

铝及其合金经阳极氧化后,无论是否着色都需及时进行封闭处理,其目的是把染料固定在微孔中,防止渗出,同时提高膜的耐磨性、耐晒性、耐蚀性和绝缘性。封闭的方法有热水封闭法、水蒸汽封闭法、重铬酸盐封闭法、水解封闭法和填充封闭法。

(一)热水封闭法

热水封闭法的原理是利用无定形 Al_2O_3 的水化作用



式中 n 为 1 或 3。当 Al_2O_3 水化为一水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)时,其体积可增加约 33%;生成三水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)时,其体积增大几乎 100%。由于氧化膜表面及孔壁的 Al_2O_3 水化的结果,体积增大而使膜孔封闭。

热水封闭工艺为热水温度 $90^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$, pH 值 $6 \sim 7.5$, 时间 $15\text{min} \sim 30\text{min}$ 。封闭用水必须是蒸馏水或去离子水,而不能用自来水,否则会降低氧化膜的透明度和色泽。

水蒸汽封闭法的原理与热水封闭法相同,但效果要好得多,只是成本较高。

(二)重铬酸盐封闭法

此法是在具有强氧化性的重铬酸钾溶液中,并在较高的温度下进行的。当经过阳极氧化的铝件进入溶液时,氧化膜和孔壁的氧化铝与水溶液中的重铬酸钾发生下列化学反应:



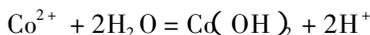
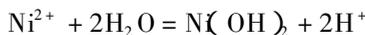
生成的碱式铬酸铝及碱式重铬酸铝沉淀和热水分子与氧化铝生成的一水合氧化铝及三水合氧化铝一起封闭了氧化膜的微孔。封闭液的配方和工艺条件如下:

重铬酸钾	50g/L ~ 70g/L
温度	$90^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$
时间	15min ~ 25min
pH 值	6 ~ 7

此法处理过的氧化膜呈黄色,耐蚀性较好。适用于以防护为目的的铝合金阳极氧化后的封闭,不适用于以装饰为目的的着色氧化膜的封闭。

(三)水解封闭法

镍盐、钴盐的极稀溶液被氧化膜吸附后,即发生如下的水解反应:



生成的氢氧化镍或氢氧化钴沉积在氧化膜的微孔中,而将孔封闭。因为少量的氢氧化镍和氢氧化钴几乎是无色的,故此法特别适用于着色氧化膜的封闭处理。表 7-3-7 是常用的水解盐封闭工艺规范。

表 7-3-7 水解盐封闭工艺规范

溶液组成的质量浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	配方 1	配方 2	配方 3
硫酸镍	4~6	3~5	
硫酸钴	0.5~0.8		
醋酸钴			1~2
醋酸钠	4~6	3~5	3~4
硼酸	4~5	3~4	5~6
工艺规范			
PH 值	4~6	5~6	4.5~5.5
温度/ $^{\circ}\text{C}$	80~85	70~80	80~90
封闭时间/min	10~20	10~15	10~25

(四) 填充封闭法

除上面所述的封闭方法外,阳极氧化膜还可以采用有机物质,如透明清漆、熔融石蜡、各种树脂和干性油等进行封闭。

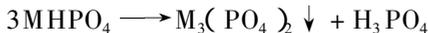
第四章 磷化处理工艺

第一节 钢铁的磷化处理

把金属放入含有锰、铁、锌的磷酸盐溶液中进行化学处理,使金属表面生成一层难溶于水的磷酸盐保护膜的方法,叫做金属的磷酸盐处理,简称磷化。磷化膜层为微孔结构,与基体结合牢固,具有良好的吸附性、润滑性、耐蚀性、不粘附熔融金属(Sn、Al、Zn)性及较高的电绝缘性等。磷化膜主要用作涂料的底层、金属冷加工时的润滑层、金属表面保护层以及用做电机硅钢片的绝缘处理、压铸模具的防粘处理等。磷化膜厚度一般为 $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 。磷化处理所需设备简单,操作方便,成本低,生产效率高,被广泛应用于汽车、船舶、航空航天、机械制造及家电等工业生产中。

一、磷化膜的形成机理

磷化处理是在含有锰、铁、锌的磷酸二氢盐与磷酸组成的溶液中进行的。金属的磷酸二氢盐可用通式 $M(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 表示。在磷化过程中发生如下反应:

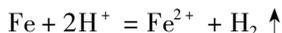


或者以离子反应方程式表示:



当金属与溶液接触时,在金属/溶液界面液层中 Me^{2+} 离子浓度的增高或 H^+ 离子浓

度降低,都将促使以上反应在一定温度下向生成难溶磷酸盐的方向移动。由于铁在磷酸里溶解,氢离子被中和同时放出氢气:

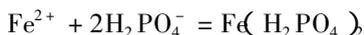
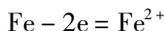


反应生成的不溶于水的磷酸盐在金属表面沉积成为磷酸盐保护膜,因为它们就是在反应处生成的,所以与基体表面结合得很牢固。

从电化学的观点来看,磷化膜的形成可认为是微电池作用的结果。在微电池的阴极上,发生氢离子的还原反应,有氢气析出:



在微电池的阳极上,铁被氧化为离子进入溶液,并与 H_2PO_4^- 发生反应。由于 Fe^{2+} 的数量不断增加,pH 值逐渐升高,促使反应向右进行,最终生成不溶性的正磷酸盐晶核,并逐渐长大。下面是阳极反应:



与此同时,阳极区溶液中的 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 也发生如下反应:



式中的 M 为 Mn 和 Zn。阳极区的反应产物 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 一起结晶,形成磷化膜。

二、磷化膜的组成和结构

磷化膜主要由重金属的二代和三代磷酸盐的晶体组成,不同的处理溶液得到的膜层的组成和结构不同。通常,晶粒大小可以从几个微米到上百微米。晶粒愈大,膜层愈厚。在磷化膜中应用最广的有磷酸铁膜、磷酸锌膜和磷酸锰膜。

(一)磷酸铁膜

用碱金属磷酸二氢盐为主要成分的磷化液处理钢材表面时,得到的非晶质膜是磷酸铁膜。磷酸铁膜的重量在 $0.21\text{g}/\text{m}^2 \sim 0.8\text{g}/\text{m}^2$ 范围内。外观呈灰色、青色乃至黄色。磷化液中的添加物也可共沉积于膜中,并影响膜的颜色。

(二)磷酸锌膜

采用以磷酸和磷酸二氢锌为主要成分,并含有重金属与氧化剂的磷化液处理钢材

时形成的膜由两种物相组成：磷酸锌和磷酸锌铁 $[Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ 。当溶液中含有较高的 Fe^{2+} 时就形成一种新相 $Fe_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ 。磷酸锌 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 是白色不透明的晶体，属斜方晶系；磷酸锌铁是无色或浅蓝色的晶体，属单斜晶系。锌系磷化膜呈浅灰色至深灰结晶状。

(三) 磷酸锰膜

用磷酸锰为主的磷化液处理钢材时，得到的膜层几乎完全由磷酸锰 $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 和磷酸氢锰铁 $2MnHPO_4 \cdot FeHPO_4 \cdot 2.5H_2O$ 组成。磷化膜中锰与铁的比例，随磷化液中铁与锰的比例而改变，但铁的含量远低于锰。此外，膜中还含有少量磷酸亚铁 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ，而且在膜与基体接触面上还形成了氧化铁。用碱液脱脂后进行磷化时，磷化膜的结构呈板状。

三、磷化工艺

(一) 磷化配方及工艺规范

磷化工艺主要有：高温、中温和常温磷化，详见表 7-4-1。根据对钢铁表面磷化膜的不同要求，生产中选用不同的磷化工艺。高温磷化的优点是膜层较厚，膜层的耐蚀性、耐热性、结合力和硬度都比较好，磷化速度快，缺点是溶液的工作温度高，能耗大，溶液蒸发量大，成分变化快，常需调整，且结晶粗细不均匀。中温磷化的优点是膜层的耐蚀性接近高温磷化膜，溶液稳定，磷化速度快，生产效率高，缺点是溶液较复杂，调整较麻烦。常温磷化的优点是节约能源，成本低，溶液稳定，缺点是耐蚀性较差、结合力欠佳，处理时间较长，效率低。

表 7-4-1 钢铁磷化处理的配方及工艺规范

溶液组成的质量浓度/ $g \cdot L^{-1}$	高温		中温		常温	
	1	2	3	4	5	6
磷酸二氢锰铁盐	30 ~ 40		40		40 ~ 65	
磷酸二氢锌		30 ~ 40		30 ~ 40		50 ~ 70
硝酸锌		55 ~ 65	120	80 ~ 100	50 ~ 100	80 ~ 100
硝酸锰	15 ~ 25		50			
亚硝酸钠						0.2 ~ 1
氧化钠					4 ~ 8	

溶液组成的质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	高温		中温		常温	
	1	2	3	4	5	6
氟化钠					3~4.5	
乙二胺四乙酸			1~2			
游离酸度/点 ^①	3.5~5	6~9	3~7	5~7.5	3~4	4~6
总酸度/点 ^①	36~50	40~58	90~120	60~80	50~90	75~95
工艺规范						
温度/ $^{\circ}\text{C}$	94~98	88~95	55~65	60~70	20~30	15~35
时间/min	15~20	8~15	20	10~15	30~45	20~40

①点数相当于滴点 10mL 磷化液,使指示剂在 $\text{pH}3.8$ (对游离酸度)和 $\text{pH}8.2$ (对总酸度)变色时所消耗浓度为 0.1mol/L 氢氧化钠溶液的毫升数。

(二)影响磷化的因素

1. 游离酸度。

游离酸度是指溶液中磷酸二氢盐水解后产生的游离磷酸的浓度。游离酸度过高时,氢气析出量大,晶核生成困难,膜的晶粒粗大,疏松多孔,耐蚀性差;游离酸度过低时,生成的磷化膜很薄,甚至得不到磷化膜。游离酸度高时,可加氧化锌或氧化锰调整;游离酸度低时,可加磷酸二氢锰铁盐、磷酸二氢锌或磷酸来调整。

2. 总酸度。

总酸度来源于磷酸盐、硝酸盐和酸的总合。总酸度高时磷化反应速度快,获得的膜层晶粒细致,但膜层较薄,耐蚀性降低;总酸度过低,磷化速度慢,膜层厚且粗糙。总酸度高时可加水稀释,低时加磷酸二氢锰铁盐、磷酸二氢锌或硝酸锌、硝酸锰调整。

3. 金属离子的影响。

Mn^{2+} 的存在可以使磷化膜结晶均匀,颜色较深,提高膜的耐磨性、耐蚀性和吸附性。 Mn^{2+} 含量过高则膜的晶粒粗大,耐蚀性变差; Mn^{2+} 含量过低则使晶粒太细,有磷化不上的趋势。一定量的 Fe^{2+} 能增加磷化膜的厚度,提高力学强度和耐蚀性能。但 Fe^{2+} 在高温时很容易被氧化成 Fe^{3+} ,并转化为磷酸铁(FePO_4)沉淀,使游离酸度升高,造成磷化结晶几乎不能进行; Fe^{2+} 含量过高时,还会使磷化膜结晶粗大,表面产生白色浮灰。 Zn^{2+} 的存在可以加快磷化速度,生成的磷化膜结晶致密、闪烁有光。 Zn^{2+} 含量过高时磷化膜晶粒粗大,排列紊乱,磷化膜发脆; Zn^{2+} 过低时膜层疏松发暗。磷化液中要控制金属离子的比例,铁与锰的质量浓度之比为 1:9 左右,锌与锰为 1.5~2.1,铁离子(Fe^{2+})的质量浓度应保持在 $0.8\text{g/L}\sim 2.0\text{g/L}$ 左右。

4. P_2O_5 的影响。

P_2O_5 来自磷酸二氢盐,它能提高磷化速度,使磷化膜致密,晶粒闪烁有光。 P_2O_5 含量过高时,膜的结合力下降,表面白色浮灰较多; P_2O_5 含量过低时,膜的致密性和耐蚀性均差,甚至不产生磷化膜。

5. NO_3^- 、 NO_2^- 和 F^- 的影响。

NO_3^- 和 NO_2^- 在磷化溶液中作为催化剂(加速剂),可以加快磷化速度,使磷化膜致密均匀, NO_2^- 还能提高磷化膜的耐蚀性。 NO_3^- 含量过高时,会使磷化膜变薄,并易产生白色或黄色斑点。 F^- 是一种活化剂,可以加快磷化膜晶核的生成速度,使结晶致密,耐蚀性提高,尤其是在常温磷化时,氟化物的作用非常突出。

6. 杂质的影响。

除磷酸、硝酸和硼酸以外的酸,如硫酸根(SO_4^{2-})、氯离子(Cl^-)以及金属离子砷(As^{3+})、铝(Al^{3+})、铬(Cr^{3+} 和 Cr^{6+})、铜(Cu^{2+})都被认为是有害杂质,其中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的影响更为严重。 SO_4^{2-} 和 Cl^- 会降低磷化速度,并使磷化膜层疏松多孔易生锈,二者的质量浓度均不允许超过 $0.5g/L$ 。金属离子 As^{3+} 、 Al^{3+} 使膜层耐蚀性下降,大量的 Cu^{2+} 会使磷化膜发红,耐蚀性下降。

7. 温度的影响。

温度对磷化过程影响很大,提高温度可以加快磷化速度,提高磷化膜的附着力、耐蚀性、耐热性和硬度。但不能使溶液沸腾,否则膜变得多孔,表面粗糙,且易使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 而沉淀析出,使溶液不稳定。

8. 基体金属的影响。

不同成分的金属基体对磷化膜有明显不同的影响。低碳钢磷化容易,结晶致密,颜色较浅;中、高碳钢和低合金钢磷化较容易,但结晶有变粗的倾向,磷化膜颜色深而厚,最不利于进行磷化的是含有较多铬、钼、钨、钒、硅等合金元素的钢。磷化膜随钢中碳化物含量和分布的不同而有较大差异,因此,对不同钢材应选用不同的磷化工艺,才能获得较理想的效果。

9. 预处理的影响。

预处理对磷化膜的外观颜色和膜的质量有很大的影响。经喷砂处理的钢铁表面粗糙,有利于形成大量晶核,获得致密的磷化膜。用有机溶剂清洗过的金属表面,磷化后所获得的膜结晶细而致密,磷化过程进行得较快。用强碱脱脂,磷化膜结晶粗大,磷化时间长。经强酸腐蚀的金属表面,磷化膜结晶粗大,膜层重,金属基体侵蚀量大,磷化过程析氢也多。

(三) 磷化膜的后处理

为了提高磷化膜的防护能力,在磷化后应对磷化膜进行填充和封闭处理。填充处理的工艺是:

重铬酸钾(K_2CrO_7)	30g/L ~ 50g/L
碳酸钠(Na_2CO_3)	2g/L ~ 4g/L
温度	80℃ ~ 95℃
时间	5min ~ 15min

填充后,可以根据需要在锭子油、防锈油或润滑油中进行封闭。如需涂漆,应在钝化处理干燥后进行,工序间隔不超过 24h。

第二节 有色金属的磷化处理

除钢铁外,有色金属铝、锌、铜、钛、镁及其合金都可进行磷化处理,但其表面获得的磷化膜远不及钢铁表面的磷化膜,故有色金属的磷化膜仅用作涂漆前的打底层。由于有色金属磷化膜应用的局限性,因此,对有色金属磷化处理的研究和应用远远少于钢铁。

有色金属及其合金的磷化与钢铁的磷化基本相同,大多采用磷酸锌基的磷化液。不过,在磷化液中常添加适量的氟化物。铝及其合金的磷化液的组成是:

铬酐(CrO_3)	7g/L ~ 12g/L
磷酸(H_3PO_4)	58g/L ~ 67g/L
氟化钠(NaF)	3g/L ~ 5g/L

为了获得良好的膜层,溶液中 F^- 与 CrO_3 的质量浓度之比应控制在 0.10 ~ 0.40 之间,pH 值为 1.5 ~ 2.0。

第五章 铬酸盐处理工艺

第一节 铬酸盐膜的形成过程

把金属或金属镀层放入含有某些添加剂的铬酸或铬酸盐溶液中,通过化学或电化学的方法使金属表面生成由三价铬和六价铬组成的铬酸盐膜的方法,叫做金属的铬酸盐处理,也称钝化。铬酸盐膜与基体结合力强,结构比较紧密,具有良好的化学稳定性,耐蚀性好,对基体金属有较好的保护作用;铬酸盐膜的颜色丰富,从无色透明或乳白色到黄色、金黄色、淡绿色、绿色、橄榄色、暗绿色和褐色,甚至黑色,应有尽有。铬酸盐处理工艺常用作镀锌层、镉镀层的后处理,以提高镀层的耐蚀性;也可用作其他金属如铝、铜、锡、镁及其合金的表面防腐蚀。

铬酸盐处理是在金属—溶液界面上进行的多相反应,过程十分复杂,一般认为铬酸盐膜的形成过程大致分为以下三个步骤:

(1)金属表面被氧化并以离子的形式转入溶液,与此同时有氢气析出;

(2)所析出的氢促使一定数量的六价铬还原成三价铬,并由于金属—溶液界面处的pH值升高,使三价铬以胶体的氢氧化铬形式沉淀。

(3)氢氧化铬胶体自溶液中吸附和结合一定数量的六价铬,在金属界面构成具有某种组成的铬酸盐膜。

以锌的铬酸盐处理为例,其化学反应式如下:

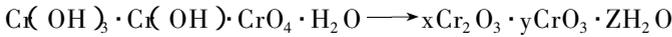


析氢引起锌表面的重铬酸离子的还原 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$

由于上述溶解反应和还原反应, 锌—溶液界面处的 pH 值升高, 从而生成以氢氧化铬为主体的胶体状的柔软不溶性复合铬酸盐膜。



这种铬酸盐膜像浆糊一样柔软, 容易从锌表面去掉, 待干燥脱水收缩后, 则固定在锌表面上形成铬酸盐特有的防护膜:



第二节 铬酸盐膜的组成和结构

铬酸盐膜主要由三价铬和六价铬的化合物, 以及基体金属或镀层金属的铬酸盐组成。不同基体金属, 采用不同的铬酸盐处理溶液, 得到的膜层颜色和膜的组成也不相同, 见表 7-5-1。

表 7-5-1 锌、镉、铝的铬酸盐膜的组成和颜色

基体金属	铬酸盐溶液组成	膜的组成	膜的颜色
锌	重铬酸钠、硫酸	$\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$	黄绿色
	铬酸	$\alpha - \text{CrOOH}, 4\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	黄色
镉	铬酸或重铬酸盐	$\alpha - \text{CrOOH}, \text{Cr}(\text{OH})_3, \gamma - \text{Cr}(\text{OH})_2$	黄褐色
	重铬酸钠、硫酸	$\text{CdCrO}_4, \alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$	绿黄色
铝	铬酸、氟化物、 添加剂	$\alpha - \text{AlOOH} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3, \alpha - \text{CrOOH},$ $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{CrO}_4$	无色、黄色和红褐色
	铬酸、重铬酸盐	$\alpha - \text{CrOOH}, \gamma - \text{AlOOH}$	褐色、黄色

在铬酸盐膜中, 不溶性的化合物构成了膜的骨架, 使膜具有一定的厚度。由于它本身具有较高的稳定性, 因而使膜具有良好的强度。六价铬化合物以夹杂形式或由于被吸附或化学键的作用, 分散在膜的内部起填充作用。当膜受到轻度损伤时, 可溶性的六价铬化合物能使该处再钝化。一般认为, 铬酸盐膜中六价铬化合物的含量越多, 其防腐效果越好。

从表 7-5-1 中可以看到, 膜的颜色与其组成有一定的对应关系。用重铬酸盐和硫

酸组成的溶液处理得到的黄色膜层,含以碱式铬酸铬或氢氧化铬以及以可溶性铬酸盐形式存在的三价铬和六价铬。褐色的膜可能含有不同组分的碱式铬酸铬。橄榄色的膜主要是三价铬的化合物。

第三节 处理工艺

一、铬酸盐处理的配方及工艺条件

铬酸盐处理被广泛应用于提高钢铁上镀锌层或镀锡层的耐蚀性能。

锌和锡的铬酸盐处理溶液主要由六价铬化合物和活化剂所组成。所用的六价铬化合物为铬酸或碱金属的重铬酸盐,活化剂则可以是硫酸、硝酸、磷酸、盐酸、氢氟酸等无机酸及其盐,以及醋酸、甲酸等有机酸及其盐类,溶液中也经常根据需要添加其它组分。表 7-5-2 是几种金属及其合金的铬酸盐处理溶液成分及工艺规范。

表 7-5-2 金属及其合金的铬酸盐处理工艺规范

材料	溶液的质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		pH 值	溶液温度/ $^{\circ}\text{C}$	处理时间/s
锌	铬酐	5	0.8 ~ 1.3	室温	3 ~ 7
	硫酸	0.3mL/L			
	硝酸	3mL/L			
	冰醋酸	5mL/L			
锡	铬酐	50	0.5 ~ 20	10 ~ 50	15 ~ 120
	硫酸	5mL/L			
	硝酸	5mL/L			
	磷酸	10mL/L			
	盐酸	5mL/L			
锡	铬酸钠或 重铬酸钠	3 2.8	11 ~ 12	90 ~ 96	3 ~ 5
	氢氧化钠	10			
	润湿剂	2			
铝及其合金	铬酐	3.5 ~ 4	1.5	30	180
	重铬酸钠	3.0 ~ 3.5			
	氟化钠	0.8			

材料	溶液的质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		pH 值	溶液温度/ $^{\circ}\text{C}$	处理时间/s
铜及其合金	重铬酸钠	180		18 ~ 25	300 ~ 900
	氟化钠	10			
	硫酸钠	50			
	硫酸	6mL/L			
镁合金	重铬酸钠	150		沸腾	1800
	硫酸镁	60			
	硫酸锰	60			

二、影响铬酸盐膜质量的因素

(一) 三价铬的影响

铬酸盐处理溶液中存在一定量的三价铬有利于形成较厚的膜。在溶液中其他组分不的情况下,三价铬含量升高,形成的铬酸盐膜数量增多。另外,三价铬化合物的影响与处理溶液的酸度有关,pH 值 \geq 时,特别明显。

(二) Cr^{6+} 与 SO_4^{2-} 的质量浓度之比的影响

铬酸盐溶液中, Cr^{6+} 与 SO_4^{2-} 的质量浓度之比直接影响膜的颜色和厚度。图 7-5-1 给出在总质量浓度(Cr^{6+} , SO_4^{2-})一定的条件下, Cr^{6+} 与 SO_4^{2-} 的质量浓度之比变化对膜层颜色的影响。从图中可以看到,在 Cr^{6+} 与 SO_4^{2-} 的质量浓度之比不同的溶液中,可以形成颜色相同的膜,选择适当的 Cr^{6+} 与 SO_4^{2-} 的质量浓度之比,可以从同一种铬酸盐溶液中,得到各种颜色的铬酸盐膜。溶液中的活化剂可以用硫酸、硫酸钠、硫酸锌或硫酸铬等物质加入。其中,采用含有硫酸铬的处理液可以获得质量较好的膜。

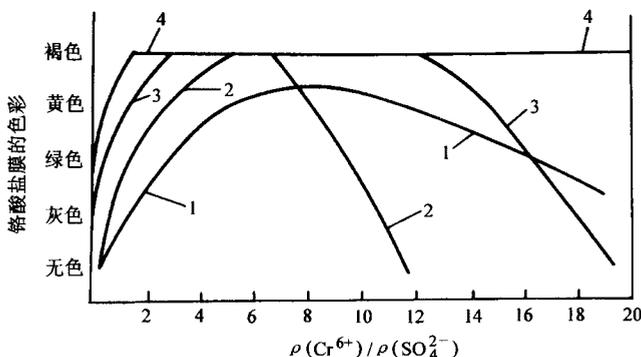


图 7-5-1 锌的铬酸盐膜的颜色随 Cr^{6+} 与 SO_4^{2-} 的质量浓度之比的变化(初始总的质量浓度)

1—0.7g/L 2—1.1g/L 3—7.7g/L 4—22.2g/L

(三) pH 值的影响

pH 值对膜的形成影响很大,在没有添加酸或碱的铬酸盐溶液中,是不能形成铬酸盐膜的。只有在 pH 值达到最佳值时,才能得到较厚的铬酸盐膜,大于或小于这个值,膜的厚度都将减薄。

(四) 溶液温度的影响

随铬酸盐溶液温度的升高,膜的生成重量增加。

(五) 干燥温度的影响

经用水清洗过的铬酸盐膜,最好不要在高于 50℃ 温度下干燥。因为铬酸盐膜在此温度下由可溶性转化为不溶性,降低了铬酸盐膜中的六价铬的含量,从而影响铬酸盐膜的自愈合能力。这种转化的程度随温度的升高而加剧,当干燥温度超过 70℃ 后,膜层开始出现龟裂。

第八篇

有机涂装新工艺、新技术

第一章 概 论

第一节 概 述

将有机涂料涂覆于物体表面并干燥成膜的过程称之为涂装。有机涂料又简称为“涂料”或俗称“油漆”。

涂装技术在世界范围内都有着广泛的应用。民用汽车、电器、钢制家具、办公用具等的表面装饰防护,工业领域采矿、舰船、采油设备、海洋设施、飞机、军事装备等的防腐、装饰、伪装、隔热、防火、防污等等,几乎每个领域都离不开涂装技术。

一般,人们将涂装技术的发展主要历程分为二个阶段:利用天然油料、树浆、沥青、矿石颜料等,如桐油、虫胶、生漆、红丹矿调制成油漆,手工刷涂施工称为第一阶段;而将以人工合成制成具有各种用途的涂料,如合成树脂、合成溶剂、合成颜料,采用机械涂装施工和计算机人工智能涂装施工设备称为第二阶段。近十年来,雷达吸收反射涂料、声纳吸收涂料、高温涂料、瞬间光固化涂装技术、人工智能机械人喷涂技术等高新技术研究发展并部分进入实用阶段,使涂装技术这门传统的表面技术进入高新技术时代。

概括起来,涂装技术具有装饰作用、保护使用、标志作用和特种功能等四大功能。

涂装可使物体具有色彩、光泽、平滑和立体性等,给人们以美的、舒适的感觉。很难想象没有涂料进行装饰的现代化都市将会是怎样的情景。

雨水、阳光、风化和各种介质的作用使金属生锈,木材腐烂。涂装保护是最方便、最广泛有效的防腐蚀方法之一。将物体表面覆盖一层具有一定耐水性、耐候性、耐油性、耐

化学腐蚀等性能的涂膜,可以大幅度延长物体的使用寿命。例如,汽车车身采用优质的涂料和正确的涂装工艺,在各种条件下使用 10~15 年还基本完好,如果涂装不好,在湿热条件下仅使用 1~2 年就锈蚀穿孔。木材、塑料等物面上涂装,也能起到表面保护作用。

在交通道路上,由醒目涂料颜色制成的各种标志牌和道路分离线,在黑夜中依然明亮清晰,可以防止各种交通事故的发生。工厂中,各种管道、设备、槽车、容器等常用不同颜色的涂料来区分其作用和所装物的性质。

涂装能使物体获得调节热、电传导性,防止生物附着(杀菌),示温、声波、雷达波的反射和吸收、夜光等作用。在美化环境的同时,涂装还起色彩调节作用,或改善车间、医院、学校、船舶、车辆等的内部环境,在一定程度上起到防止灾害和增进效益的作用。随着人们物质文化生活水平的不断提高,涂装技术的作用会越来越大。

第二节 涂料的组成

一般涂料主要是由成膜物质、颜料、溶剂、助剂四部分组成。

一、成膜物质

成膜物质是组成涂料的基础,具有粘接涂料中其它组分形成涂膜的功能,并对涂料和涂膜的性质起决定性作用。可以作为涂料成膜物质的材料很多。原始成膜物质是油脂,主要是植物油,现在仍在应用。后来大量使用树脂作为成膜物质。树脂是一类以无定形态存在的有机物,通指未经过加工的高分子聚合物。过去,涂料使用天然树脂为成膜物质,现代则广泛应用合成树脂,包括各种热塑性树脂和热固性树脂。

现代涂料成膜物质主要分为两大类:一类称为非转化型成膜物质,它们在涂料成膜过程中组成结构不发生变化,即成膜物质与涂膜的组成结构相同,在涂膜中可以检查出成膜物质的原有结构。这类成膜物质及其组成的涂膜具有热塑性,受热软化,冷却后又变硬,多具有可溶、可熔性,例如:天然树脂,包括来源于植物的松香(树脂状低分子化合物),来源于动物的虫胶,来源于化石的琥珀、柯巴树脂和来源于矿物的天然沥青;天然高聚物的加工产品,如硝基纤维素、氯化橡胶等;合成的高分子线型聚合物即热塑性树脂,如过氯乙烯树脂、聚乙酸乙烯树脂等。另一类成膜物质称为转化型成膜物质,它们在成

膜过程中组成结构发生变化,形成与其原来组成结构完全不同的涂膜。由于转化型成膜物质具有能起化学反应的官能团,在热氧或其它物质的作用下能够聚合成与原有组成结构不同的不溶、不熔的网状高聚物,即热固性高聚物,因而所形成的涂膜是热固性的,通常具有网状结构。这类成膜物质包括:干性油和半干性油、漆酚、多异氰酸酯的加成物和合成聚合物等。

现代涂料很少使用单一品种作为成膜物质,而经常是采用几个树脂品种,互相补充或互相改性,以适应多方面性能要求。随着科学技术的进步,将会有更多品种的合成材料应用为涂料的成膜物质。

我国通常将涂料成膜物质分为十七类,见表 8-1-1,并以此作为划分涂料种类的依据。

表 8-1-1 涂料类别、代号与主要成膜物质

序号	代号	涂料类别	主要成膜物质
1	Y	油性树脂	天然动植物油、合成油、清油等
2	T	天然树脂	松香及其衍生物、虫胶、干酪素、动物胶、生漆及其衍生物
3	F	酚醛树脂	纯酚醛树脂、改性酚醛树脂、二甲苯树脂
4	L	沥青	天然沥青、石油沥青、煤焦沥青、硬脂酸沥青
5	C	醇酸树脂	甘油醇酸树脂、季戊四醇醇酸树脂、其它醇类醇酸树脂、改性醇酸树脂
6	A	氨基树脂	脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂
7	Q	硝基纤维素(酯)	硝基纤维素
8	M	纤维素	乙基纤维、苕基纤维、羟甲基纤维、醋酸纤维、醋酸丁酯纤维、其它纤维酯及醚类
9	C	过氯乙烯树脂	过氯乙烯树脂、改性过氯乙烯树脂
10	X	乙烯类树脂	氯乙烯共聚树脂、聚酯酸乙烯及其共聚物、聚乙烯醇缩醛树脂、聚苯乙烯树脂、氯磺化聚乙烯、氯化聚丙烯树脂、含氟树脂
11	B	丙烯酸树脂	丙烯酸酯树脂、丙烯酸共聚物及其改性树脂
12	Z	聚酯树脂	饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂
13	H	环氧树脂	环氧树脂、改性环氧树脂
14	S	聚氨酯	聚氨基甲酸树脂、改性聚氨酯树脂
15	W	元素有机聚合物	有机硅、有机钛、有机铝等元素有机聚合物
16	J	橡胶	天然橡胶及其衍生物、合成橡胶及其衍生物
17	E	其它	除上述 16 类以外的其它成膜物质,如无机高分子材料、聚酰亚胺树脂等

二、颜料

颜料一般为微细的粉末状有色物质,是有色涂料的一个主要组分,它使涂膜呈现色

彩,并具有一定遮盖被涂物件表现的能力,以发挥其装饰和保护作用。颜料还能增强涂膜的力学性能和耐蚀性能,或者为涂膜提供某一种特定功能,如防腐蚀、导电、防延燃等。

将颜料均匀分散在成膜物质或其溶液及其分散体中之后即形成色漆。成膜之后,颜料是均匀散布在涂膜中。所以,色漆的涂膜实质上是颜料和成膜物质的固-固分散体。

颜料按其来源可分为天然颜料和合成颜料两类,或按其化学成分分为无机颜料和有机颜料,按其作用可分为着色颜料、体质颜料、防锈颜料和特种颜料。每一类都有很多品种。

三、助剂

助剂,也称辅助材料组分,是涂料的一个组成部分。助剂不能单独成膜,只可作为一个组分存在于涂膜中,以对涂料或涂膜某一特定方面的性能起改进作用。涂料品种不同,需要的助剂也不同。即使同一类型的涂料,由于其使用目的、方法或性能要求的不同,需要使用不同的助剂。原始涂料使用的助剂种类有限,现代涂料则使用了众多种类的助剂,并且新品种不断出现。现代涂料助剂包括多种无机和有机化合物(含高分子聚合物)。根据对涂料和涂膜所起的作用不同,现代涂料的助剂可分以下四大类型:

1. 涂料生产过程使用的助剂,如消泡剂、润湿剂、分散剂、乳化剂等。
2. 涂料贮存过程使用的助剂,如防结皮剂、防沉淀剂等。
3. 涂料施工成膜过程使用的助剂,如催干剂、固化剂、流平剂、防流挂剂等。
4. 改善涂膜性能助剂,如增塑剂、平光剂、防霉剂、阻燃剂、防静电剂、紫外光吸收剂等。

助剂在涂料中用量很少,但作用显著,因而备受重视。助剂的应用技术已成为现代涂料生产技术中重要内容之一。

四、溶剂

溶剂的作用是将涂料的成膜物质溶解或分散为液态,以便易于施工,施工后又能从薄膜中挥发至大气中,从而使液态薄膜形成固态的涂膜。溶剂是除无溶剂涂料以外的各种液态涂料所必要的,它原则上不构成涂膜,也不应存留在涂膜之中。溶剂组分通常是可挥发性液体,习惯上称之为挥发性溶剂,包括能溶解成膜物质的溶剂和能稀释成膜物质溶液的稀释剂。那些能将成膜物质分散为液态,并能在施工过程中与成膜物质发生化学反应形成新的物质而存留于涂膜中的化合物,原则上也属于溶剂组分,通称为反应性溶剂或活性稀释剂。现代涂料中,很多化学品包括水、无机或有机化合物都可以用为溶

剂组分,其中以有机化合物品种最多。常用的有脂肪烃、芳香烃、醇、酯、醚、酮、萜烯、含氯有机物等,总称为有机溶剂。现代涂料中,溶剂组分所占比例很大,常常达到50%(体积分数)。有的溶剂是在涂料制造时加入,有的则是在涂料施工时加入。

溶剂品种的选用根据涂料和涂膜的要求而定。一种涂料可以使用一个溶剂品种,也可使用多个溶剂品种。虽然溶剂组分的主要功能是将成膜物质变成液态的涂料,但它对涂料的生产、贮存、施工、成膜及涂膜的外观和内在性能都产生重要的影响,因此溶剂品种的选择和用量非常重要。另一方面,溶剂组分在施工成膜以后要挥发掉,造成资源的损失,特别是使用具有光化学反应性的溶剂,在涂料生产和施工过程中造成环境污染,危害人类健康。努力解决这些问题,是涂料发展的一个重要方向,目前已取得不少明显成果。

第三节 涂料的分类和命名

经过长期的发展,涂料品种特别繁杂。多年来根据习惯形成了各种不同的涂料命名和分类方法,它们各有特点,所以都保留下来,形成了各种特殊的称谓。现在通用的涂料分类和命名有以下几种。

一、按涂料的形态分类

(一) 固态涂料

固态涂料即粉末涂料。

(二) 液态涂料

液态涂料包括有溶剂和无溶剂两类。前者可分为溶剂型涂料(即溶剂溶解型,也称溶液型涂料,包括常规型和高固体分型两类)、溶剂分散型涂料和水性涂料(包括水稀释型、水乳胶型和水溶胶型);后者包括无溶剂涂料和增塑剂分散涂料(即塑性溶胶)。

二、按涂料的成膜机理分类

(一) 非转化型涂料

非转化型涂料包括挥发型涂料、热熔型涂料、水乳胶型涂料、塑性溶胶。

(二) 转化型涂料

转化型涂料包括氧化聚合型涂料、热固化涂料、化学交联型涂料、辐射固化型涂料。

三、按涂料施工方法分类

按施工方法可以分为刷涂涂料、辊涂涂料、喷涂涂料、浸涂涂料、淋涂涂料和电泳涂料,包括阳极电泳、阴极电泳涂料。

四、按涂膜干燥方式或使用层次分类

按涂膜干燥方式可分为常温干燥涂料(白干漆)、加热干燥涂料(烘漆)、湿固化涂料、蒸气固化涂料、辐射能固化涂料(光固化涂料和电子束固化涂料)。按涂料使用层次可分为底漆(包括封闭漆)、腻子、二道底漆、面漆(包括调合漆、磁漆、罩光漆等)。

五、按涂膜外观分类

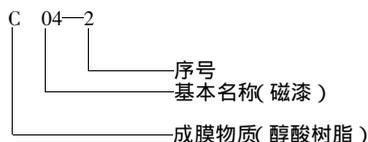
按照涂膜的透明性能分,能透底的称为清漆,其中带有颜色的称透明漆;不透底的通称色漆。按照涂膜的光泽状况,分为有光漆、半光漆和无光漆。按照涂膜表面外观,分为皱纹漆、锤纹漆、桔形漆、浮雕漆等。

六、涂料的命名

涂料名由颜色或颜料名称+成膜物质名称+基本名称组成。例如:白色丙烯酸磁漆、铁红环氧底漆。在涂料命名时,除了粉末涂料外仍采用“漆”一词,对涂料具体品种称为某某漆,而在统称时用“涂料”而不用“漆”一词。对于某些有专业用途及特性的产品,必要时在成膜物质后面加以说明。例如:红醇酸导电磁漆、白硝基外用磁漆。

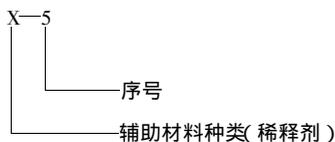
涂料编号时采用的型号由三部分组成:第一部分是成膜物质,用汉语拼音字母表示;第二部分是基本名称,用两位数字表示;第三部分是序号,用以表示同类品种间的组成、配比或用途的不同。这样组成的型号就只表示一个涂料品种,而不会重复。

例如:



辅助材料型号由两部分组成:第一部分为辅助材料种类,第二部分是序号。

例如:



涂料命名的基本名称代号见表 8-1-2。

表 8-1-2 涂料基本名称代号表

代号	基本名称	代号	基本名称	代号	基本名称	代号	基本名称
00	清油	17	皱纹漆	40	防污漆、防蛆漆	64	可剥漆
01	清漆	18	裂纹漆	41	水线漆	66	感光涂料
02	厚漆	19	晶纹漆	42	甲板漆、甲板防滑漆	67	隔热涂料
03	调合漆	20	铅笔漆	43	船壳漆	80	地板漆
04	磁漆	22	木器漆	44	船底漆	81	渔网漆
06	粉末涂料	23	罐头漆	50	耐酸漆	82	锅炉漆
06	底漆	30	(浸渍)绝缘漆	51	耐碱漆	83	烟囱漆
07	腻子	31	(覆盖)绝缘漆	52	防腐漆	84	黑板漆
09	大漆	32	(绝缘)磁漆	53	防锈漆	85	调色漆
11	电泳漆	33	(粘合)绝缘漆	54	耐油漆	86	标志漆、马路划线漆
12	乳胶漆	34	漆包线漆	55	耐水漆	98	胶液
13	其它水溶性漆	35	硅钢片漆	60	耐火漆	99	其它
14	透明漆	36	电容器漆	61	耐热漆		
15	斑纹漆	37	电阻漆、电位器漆	62	示温漆		
16	锤纹漆	38	半导体漆	63	涂布漆		

第四节 涂料成膜机理

涂装就是涂料在物体表面涂覆并成膜的过程,涂料成膜是涂装技术的基础。各种涂料所采用的成膜树脂不同,其成膜机理也不一样。

一、物理成膜方式

物理成膜包括溶剂的挥发成膜和聚合物粒子凝聚成膜两种形式。

溶剂或分散介质的挥发成膜是液态涂料在成膜过程中必须经过的一种形式。液态涂料在被涂物体上形成“湿膜”,其中的溶剂或分散介质挥发到大气中,涂膜粘度逐步加大至一定程度后形成固态涂膜。如果成膜物质是非转化型成膜物质,这时就完成了涂料的成膜全过程,这种挥发方式成膜是液态溶液型或分散型涂料生产的逆过程。如果成膜物质是转化型的,即在溶剂或分散介质挥发的同时,化学反应也在进行。涂膜的干燥速

度和干燥程度直接与所用溶剂或分散介质的挥发关联,同时也与溶剂在涂膜中的扩散程度及成膜物质的化学结构、分子量和玻璃化温度(T_g)有关,还和成膜时的环境条件和涂膜的厚度有关。现代涂料品种中硝酸纤维素漆、过氯乙烯漆、沥青漆、热塑性乙烯树脂漆、热塑性丙烯酸树脂漆和橡胶漆都以溶剂挥发方式成膜。

聚合物粒子凝聚成膜是涂料中的高聚物粒子在一定的条件下互相凝聚成为连续的固态涂膜,这是分散型涂料的主要成膜方式。含有可挥发性分散介质的分散型涂料,如水乳胶漆、非水分散型涂料以及有机溶胶等,在介质挥发的同时,高聚物粒子因彼此接触、挤压变形而聚集起来,并由粒子状态的聚集变为分子状态的聚集而形成连续的涂膜。如果涂料是由转化型成膜物质组成的,则在以化学反应方式形成高聚物以后,再通过粒子凝聚形成涂膜。水溶性涂料的主要成膜方式也是依靠聚合物粒子凝聚。含有不挥发分散介质的涂料(如塑性溶胶),同样是由于分散在介质中的高聚物粒子溶胀、凝聚成膜。固态粉末涂料在受热的条件下通过高聚物粒子热熔、凝聚而成膜,由热固性树脂组成的粉末涂料还以化学反应方式成膜。

二、化学反应成膜方式

由转化型成膜物质组成的涂料主要依靠化学反应方式成膜,即涂料中的成膜物质施工时聚合成为高聚物涂膜的过程。由于成膜过程完全遵守高分子合成反应机理,因此可以看成高聚物合成的一种特殊方式。按照高分子聚合机理,化学成膜分为链锁聚合反应成膜和逐步聚合反应成膜两种形式。

(一)链锁聚合反应成膜

涂料的链锁聚合反应成膜形式主要有三种。

1. 氧化聚合形式

以天然油脂为成膜物质的油脂涂料,以及后来出现的含有油脂组分的天然树脂涂料、酚醛树脂涂料、醇酸树脂涂料和环氧酯涂料等都是依靠氧化聚合成膜。氧化聚合属于自由基链式聚合反应,由于所含油脂组分可形成网状大分子结构,油脂的氧化聚合速度与其所含亚甲基基团数量、位置和氧的传递速度有关。利用钴、锰、铅、锆等金属促进氧的传递,可加速含有干性油组分涂料的成膜。

饱和的和不饱和的脂肪酸,在常温或高温下均可发生氧化反应。氧化反应有两种形式,一是通过氧化而使分子量增加,即氧化聚合,这种反应只存在于不饱和脂肪酸中;二是氧化分解,使油的分子裂解,脂肪酸降解成低分子的酸、醛、酮及其它氧化物。这一反应在常温下进行缓慢,是造成油类破坏的一个主要原因。

2. 引发剂引发聚合形式

不饱和聚酯涂料是典型的依靠引发剂引发聚合成膜的。不饱和聚酯树脂含有不饱和基团,当引发剂分解产生自由基以后,作用于不饱和基团,产生链式反应而形成大分子的涂膜。

3. 能量引发聚合形式

一些以含共价键的化合物或聚合物的涂料可以通过能量引发聚合形式而形成涂膜。由于共价键均裂需要较大能量,现代涂料采用了紫外光和辐射能引发聚合。以紫外光引发成膜的涂料通称光固化涂料,在光敏剂的存在下,涂料成膜物质的自由基加聚反应进行得非常迅速,涂料可在几分钟内固化成膜。利用电子辐射成膜的涂料通称电子束固化涂料。电子具有更大的能量,能直接激发含有共价键的单体或聚合物生成自由基,在以秒计的时间内完成加聚反应,使涂料固化成膜。电子束固化是目前涂料最快的成膜方式。

(二)逐步聚合反应成膜

依据逐步聚合反应机理成膜的涂料,其成膜物质多为分子键上含有可反应官能团的低聚物或预聚物,其成膜形式有缩聚反应、氢转移聚合和外加交联剂固化三种。

1. 缩聚反应形式

以含有可发生缩聚反应的官能团的成膜物质组成的涂料,按照缩聚反应机理成膜。典型涂料是氨基醇酸树脂涂料、氨基聚酯涂料和氨基丙烯酸涂料。通过氨基树脂中的烷氧基与醇酸树脂中羟基的缩聚反应,形成以体型结构为主的高分子涂膜,在成膜时有小分子化合物从膜中逸出。

2. 氢转移聚合反应形式

以含有如氨基、酰胺基、羟甲基、异氰酸基等可发生氢转移聚合反应官能团的成膜物质组成的涂料,按氢转移聚合反应形式成膜。在成膜过程中没有小分子化合物生成,所得涂膜以体型结构高聚物为主。

3. 外加交联剂固化形式

有些低分子量线型树脂为成膜物质的涂料,可以依靠外加物质与之反应而固化成膜。外加物质可称为交联剂或催化剂,一般使用量较少。如催化型聚氨酯涂料即是以此方式成膜。依靠成膜时的外界环境条件也能外加交联剂成膜,如湿固型聚氨酯涂料是依靠外界环境中的水分存在而成膜的。

三、涂膜的防护原理

涂膜对金属的保护作用主要体现在:①使金属与腐蚀介质隔离,阻碍电化学腐蚀发

生 ;②涂膜阻碍阳极与溶液间离子的移动 ,减小了腐蚀速度 ;③涂膜中的颜料对金属表面起钝化作用 ,形成保护性的钝化膜 ,提高了电极电位 ,减小了腐蚀电池两极间的电位差 ,使腐蚀电流降低 ,减缓了腐蚀速度。近年来 ,高效的缓蚀剂发展较快 ,作为涂料防锈添加剂 ,其特点是用量少(涂料固体份的 2% ~ 5%) ,效果好、节约金属资源等。目前在涂料中应用比较成功的缓蚀剂有铬酸二苯胍及一些有机氮化物及其铵盐等。

第二章 涂装材料

第一节 预处理材料

涂装要求物体表面清洁并具有一定的物理化学特性,如表面粗糙度等。涂装预处理的目的是除净物体表面油脂、油污、腐蚀物、粘附物等,形成清洁表面并形成一层具有一定特性的表面膜层,如磷化膜、钝化膜等。预处理材料主要包括脱脂剂、浸蚀剂、表调剂、磷化剂、钝化剂等。脱脂剂主要用于除掉物体表面的油脂、油污及附着物。浸蚀剂用于除掉物体表面的腐蚀物、氧化物。表调剂起到表面调整、表面活化作用。磷化剂在表面形成一层磷酸盐化学转化膜、提高表面粗糙度、提高有机涂膜的附着力和复合耐蚀性。钝化剂在表面形成一层氧化物或铬酸盐化学转化膜,提高有机涂膜的附着力和耐蚀性。

第二节 常用涂料品种

一、自干涂料

自干涂料是靠溶剂挥发后,树脂、颜料等成膜物质残留在物体表面形成涂膜。自干涂料应用十分广泛,民用方面几乎全部是自干型涂料。工业上一些低档涂装、修补方面

也大量应用。几种主要的挥发型自干涂料见表 8-2-1。

表 8-2-1 几种主要挥发型自干涂料特点

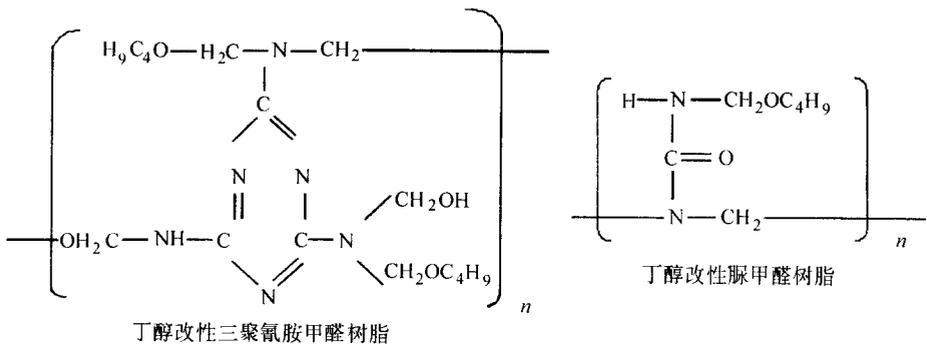
涂料名称	主要成膜物质	特点、用途
硝酸纤维素涂料(硝基漆)	硝酸纤维素	挥发干燥快、施工简单、成本较低,主要用于修补和木材涂漆,其不足之处是附着力、耐候性、耐水性较差,潮湿气候施工时易泛白
过氯乙烯涂料	过氯乙烯树脂	耐腐蚀性、耐候性、耐水性、防霉性、电绝缘性好,但附着力较差,挥发性较硝基漆慢,主要用于潮湿气候金属制品涂装
热塑丙烯酸涂料	甲基丙烯酸甲酯 甲基丙烯酸丁酯	耐候保光性比硝基、过氯乙烯、醇酸都好,同时耐化学药品性也较好,一般用于汽车修补漆,特点是施工性能好,但流平延展性稍差,涂膜外观欠丰满
醇酸树脂涂料	干性醇酸树脂 油改性醇酸树脂	醇酸树脂涂料的干燥速度、附着力、硬度、耐候和经济性综合性能较好,在民用及工业上用途很广,与空气中氧交链聚合成膜,耐碱性差
环氧酯涂料	环氧酯树脂	环氧酯树脂是由环氧树脂与植物油脂肪酸酯化而成,与干性油酯化制成自干型涂料(空气中氧交链聚合),与不干性油酯化制成烘干型涂料,环氧酯涂料附着力,防腐性好,大量用于设备防腐电绝缘,其缺点是耐碱性差
沥青涂料	天然沥青 石油沥青 煤焦油沥青	沥青漆可常温自干和加温固化干燥,沥青漆防水防腐性能十分优异,大都用于水下及潮湿地带使用,其缺点是户外性能、外观性能较差
生漆(又名:国漆、大漆)	天然漆、酚、酯	耐腐蚀、耐化学药品、耐热、耐久性能十分优异。其缺点是涂膜稍脆,耐碱性较差,另外施工时有时产生人体过敏
橡胶涂料	天然橡胶 合成橡胶	使用最普及的是氯磺化聚乙烯橡胶涂料,特点是耐碱性好
环氧涂料	环氧树脂	自干型环氧涂料一般都是双组分,另一个组分是固化剂。固化剂的种类非常多,一般常用胺类。环氧涂料成膜后附着力、防腐性、耐化学药品性、耐水性、耐酸碱能力均较好,为了加速干燥速度,也可烘烤固化。双组份涂料的缺点是当固化剂混入后,调配的漆必须在几个小时,最多十几个小时内用完,否则,只能报废。像化工管道、贮罐、船舶、大型钢构件、木材、塑料的防护和装饰采用环氧涂料十分普及
聚氨酯涂料	聚氨基甲酸酯	一般常用的是双组份聚氨酯涂料,也有单组份自干聚氨酯,但应用面较少。聚氨酯涂料成膜后,涂膜硬度高,耐磨性好,如用作地板漆,脂肪族聚氨酯的耐候性非常好,常作户外大型构件涂装、汽车修补漆。双组份聚氨酯涂料各项性能,特别外观性能也较好,因此应用广泛
水性乳胶涂料	各类乙烯聚合物	有塑性乳胶涂料和交联型乳胶涂料之分,乳胶涂料是由聚合物乳液和颜料浆调合而成,主要有建筑乳胶涂料和金属制品用的金属乳胶涂料

二、烘烤型涂料

烘烤型涂料属于热固性涂料类。广义地讲,必须经过烘烤达到规定温度,才能干燥成膜的涂料都称为烘烤型涂料。在烘烤型涂料中,成膜树脂分子间的反应性基团或活性官能团在常温下不起反应,只有经过烘烤才能发生交联反应而成膜。经过烘烤的涂膜,其分子结构更为致密,硬度、机械强度、耐久性、耐酸耐碱性及耐各种化学介质均优于自然干燥的涂膜。烘烤型涂料主要有溶剂型的氨基涂料、丙烯酸涂料、水性型电泳涂料、水性环氧、水性丙烯酸、粉末型涂料等。

(一)氨基树脂漆

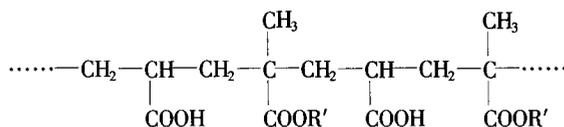
氨基漆又称氨基醇酸漆,是烘漆的主要品种之一。其主要成膜物质是氨基树脂和醇酸树脂,根据其中氨基树脂含量不同分为高氨基(氨基:醇酸 = 1:1 ~ 2.5)、中氨基(氨基:醇酸 = 1:2.5 ~ 5)和低氨基(氨基:醇酸 = 1:5 ~ 9)三类,其中氨基树脂又分丁醇改性三聚氰胺甲醛树脂、丁醇改性尿素甲醛树脂、丁醇改性苯代三聚氰胺甲醛树脂等。前二者应用最多,其结构式为



单纯的氨基树脂光泽高,但脆性高、附着力极差,因此必须与醇酸树脂配合使用,才能获得良好的涂膜性能。长油度醇酸树脂与氨基树脂混溶性差,一般以中短油度醇酸树脂为宜。此外,还可加入第三种树脂,如环氧树脂、酚醛树脂、硅树脂等,以获得性能优异的涂膜。氨基漆清漆的颜色浅,不易泛黄;涂膜光泽高,外观丰满,色彩鲜艳;涂膜坚韧,附着力好,力学性能高,耐候性、抗粉化性、抗龟裂性比醇酸好,干后不回粘;有较好的耐水、耐油和耐磨性等。但氨基漆需烘烤才能成膜,且温度比较高,能源消耗比较大。由于氨基漆具有许多优良的性能,故广泛用作装饰保护性涂料,在汽车车身、自行车涂装等方面用量最大。

(二) 丙烯酸树脂漆

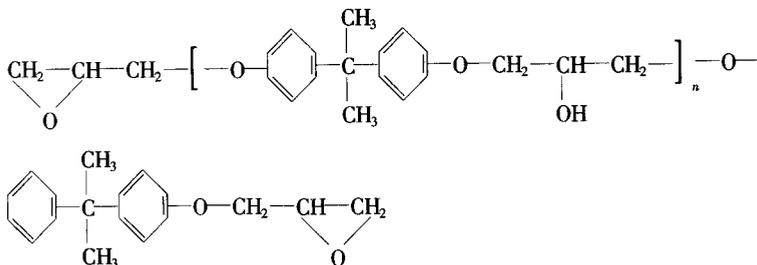
丙烯酸树脂漆是以丙烯酸树脂为主要成膜物的涂料总称。丙烯酸树脂是由丙烯酸或其 α -取代的同系物与其衍生物等活性单体共聚而成,主要成膜物的结构可表示为



丙烯酸树脂依其使用单体不同可分为热塑性树脂和热固性树脂两大类。热塑性丙烯酸树脂的分子结构上不含活泼性官能团,在加热条件下,不会自己或与其它外加树脂交联成膜,而只能软化,冷时又恢复原状,是制造热塑性或挥发性丙烯酸漆的主要成膜物质。热固性丙烯酸树脂分子结构上带有活泼性官能团,在加热条件下,树脂本身的活性基团交联或外加的交联剂交联成膜。因此它是制造热固性丙烯酸漆的主要成膜物质。丙烯酸树脂涂料的特点为:树脂颜色极浅,可制成乳白色的清漆及纯白色的磁漆;耐候性、保光性、保色性优良;耐热性能好,耐热性超过一般的环氧和氨基等漆类;耐化学性好,并具有突出的“三防”(防霉、防湿热、防盐雾)性能。该漆的不足之处是耐溶剂性较差,尤其是热塑性涂料,同时价格比较高。丙烯酸漆是一类优良的装饰性涂料,特别适用于装饰性要求高、耐候性好的产品,如自行车、轿车、电冰箱、洗衣机等产品的涂装。丙烯酸乳胶涂料广泛用于建筑物的内外墙装饰。

(三) 环氧树脂漆

以环氧树脂为主要成膜物质制成的一类漆称为环氧树脂漆。其代表性的树脂结构为



环氧树脂分子中含有活泼的环氧基、羟基和醚键,所以制成的漆有许多优良的性能,如极好的附着力,宜于制底漆和腻子;强度高,固化时收缩小;耐化学药品能力强,电气绝缘性能优良;漆的粘度低,易于施工。不足之处是耐候性能差,容易变色和粉化,不宜作户外用涂料及装饰涂料。另一方面,由于树脂中存在三个基团,可与许多树脂或固化剂

起化学反应,从而获得一系列环氧树脂涂料。

三、水性涂料

水性涂料用树脂,是通过三个途径赋予水性化:在树脂分子链中引入胺基(或羧基),用酸(或碱)中和形成阳离子型(或阴离子型)树脂,能水溶或增溶分散于水中;在树脂分子链引入一定数量的强亲水基团,如羧基、羟基、氨基、醚基、酰胺基等,自乳化而分散于水中;外加乳化剂乳化液聚合,或对树脂强制乳化形成水分散乳液。有时几种方式同时并用,以提高水分散性及水分散液的稳定性。水性涂料虽然以水作分散介质,但为了提高树脂的水溶性,调节水性涂料的粘度及涂膜的流平性,需加入少量醇醚类有机助溶剂。由于树脂水性化途径的不同,水性涂料体系通常分为三类:水溶型、胶束分散型、乳液型。大多数树脂都能形成这三种水分散形态。

水性涂料用量最大的是建筑乳胶漆涂料,同类型热塑性乳胶也部分作为工业维护涂料用于金属表面涂覆。在金属表面上用得最好的是热固性电泳涂料,它是金属用水性涂料的主流。其它类型的水性涂料所占比例较少,但高品质的汽车装饰性水性面漆国外已开发成功,并在试用阶段。而常温干燥的水性涂料一般还不能满足重防蚀要求,但研究重防蚀水性环氧和水性聚氨酯常温干燥涂料有很大的潜力和更大的实际意义,因它们比溶剂性涂料对材质表面和施工环境有更好的适应性。

相对于溶剂性涂料,水性涂料具有以下特点:以水作溶剂,节省大量资源;消除了施工时火灾危险性;降低了对大气污染。水性涂料仅采用少量低毒性醇醚类有机溶剂,改善了作业环境条件,一般的溶剂型涂料中有机溶剂占涂料的10%~15%,而现在水性的阴极电泳涂料已降至1.2%以下,对降低污染节省资源效果显著。水性涂料可在湿表面和潮湿环境中可以直接涂覆施工,涂装工具可用水清洗,大大减少清洗溶剂的消耗。电泳涂膜均匀、平整、平展性好,内腔、焊缝、棱角、棱边部位都能涂上一定厚度的涂膜,厚膜阴极电泳涂层的耐盐雾性最高可达1200h。

水性涂料存在如下问题:水性涂料对施工过程中及材质表面清洁度要求高,因水的表面张力大,污物易使涂膜产生缩孔;水性涂料对抗强机械作用力的分散稳定性差,输送管道内的流速急剧变化时,分散微粒被压缩成固态微粒,使涂膜产生麻点,因此要求输送管道形状良好,管壁无缺陷;水性涂料对涂装设备腐蚀性大,水性涂料对输送管道的腐蚀,使金属溶解,导致分散微粒析出,涂膜产生麻点,因此需采用防腐蚀衬里或不锈钢材料,设备造价高;烘烤型水性涂料对施工环境条件(温度、湿度)要求较严格,增加了调温调湿设备的投入,同时也增大了能耗;水的蒸发潜热大,烘烤能量消耗大,阴极电泳涂料

需在 180℃ 烘烤,而乳胶涂料完全干透的时间则很长,沸点高的有机助溶剂等在烘烤时产生很多油烟,凝结后滴于涂膜表面影响外观;水性涂料耐水性差,使涂料和槽液的稳定性差,涂膜耐水性差;水性涂料的介质一般都是微碱性($pH7.5 \sim 8.5$)树脂中的酯键易水解而使分子链降解,影响涂料和槽液稳定性以及涂膜的性能。当然,上述问题随着涂料配方及涂装工艺和设备等几方面技术的不断提高,有些在工艺上已得到防止,有些得到改善和提高。

(一) 水性丙烯酸涂料

水性丙烯酸涂料中的水性树脂由各类丙烯酸酯单体共聚而成,其相对分子质量 25000 ~ 40000,比溶剂性树脂高(8000 ~ 10000),经水溶性六甲氧甲基三聚氰胺(HMMM)交联后,涂膜性能优于溶剂性烘漆。

水性丙烯酸涂料的优良耐候性,在汽车闪光涂层中也常用作底色漆;在色漆+罩光体系中,它可用来替代溶剂型色漆;能降低环境污染;替代高固体分色漆,或提高涂层耐候性;对于其它各类金属制品,它也是很好的低污染高装饰性涂料;同时也大大提高了作业安全性。水性丙烯酸浸漆可用于汽车零部件的浸涂施工,代替溶剂型的沥青烘干漆,提高涂膜的耐蚀性、硬度和施工安全性,降低烘烤温度 and 环境污染;另外,也可作其它制品的底面合一浸涂。用丙烯酸改性环氧的水性浸漆,可作车架浸涂用,提高产品的质量。

(二) 水性聚酯涂料

水性聚酯树脂的结构和溶剂型涂料类似,但酸基含量较多,经挥发性胺中和后,具有水溶性而分散于水中。由于这类水性树脂的相对分子质量比溶剂型树脂高,经水溶性甲醛树脂交联后,涂膜硬而坚韧,特别适合于卷材用涂料和汽车用水性二道浆作中涂,能满足冲压性和抗石击性的要求。作二道浆中涂时,对颜料或填料需精心选择,使之有良好的流平性、打磨性、耐潮性等。

水性聚酯涂料亦可用作汽车闪光涂料的底色漆,用水性丙烯酸微胶作流平控制剂,添加水性铝粉浆后,涂膜的闪光效果甚至优于最好的溶剂型聚酯底漆,对降低闪光漆溶剂散发污染起关键的作用。涂层的硬度、丰满光亮度及耐玷污性,也适于作轻工产品的装饰性面漆。

水性聚酯涂料在施工和干燥时,对温度、湿度和升温要求较高。一般控制在温度为 25℃、相对湿度为 60% ~ 70% 的环境下喷涂,在此条件下闪干 5 ~ 10min,二段升温干燥。第一段控制于 80℃,防止爆孔,第二段于 160℃ 完全固化成膜。涂料耐过烘性好,用于卷材预涂,能在 200℃ 高温快速固化。

(三) 阳极电泳涂料

阳极电泳涂料成膜物质是带羧基的阴离子型聚合物,用碱性物质中和而赋予离子

性 增溶分散于水中。中和剂常用有机胺和无机碱,像乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺、KOH 等。国外于 20 世纪 60 年代投入工业应用。

这类树脂与颜(填)料、各类助剂形成稳定的水分散体系,在直流电场作用下,带负电荷的树脂裹覆着颜料,一起向阳极泳动并沉积在阳极表面,因此称之为阳极电泳涂料。其优点为:涂膜均匀、光滑平整,附着力强,在棱边、焊缝缝隙中、箱形体的内外表面都可涂上较均匀的涂膜,防腐蚀性得到显著改善;槽液固体份低,表面粘附带出量少,涂料利用率高达 90%~95%;电泳涂料用水作分散介质,节省资源,降低空气污染、消除了发生火灾的危险性,改善了作业环境条件;涂覆效率高,特别适合于大批量流水线自动化生产。

阳极电泳涂装的缺点为:设备复杂,投资费用大;有废水产生,并且必须进行处理;工件表面金属离子的溶出,使涂膜颜色加深;电解产生的氧气易使树脂被氧化,影响了阳极电泳涂膜的防腐蚀性和装饰性,并且不适合于浅色漆。

(四) 阴极电泳涂料

阴极电泳涂料是在树脂分子链中引入含 N、S、P 的基团,用酸中和形成盐(铵、磷),能电离成阳离子聚合物而增溶分散于水中,国外于 1975 年前后将其投入工业化应用。作底漆使用时,主要还是采用环氧季胺系。这类涂料的中和剂一般采用甲酸、乙酸、乳酸等有机酸。颜料以 TiO_2 和体质颜料为主,另加有偏硅酸铅类防锈颜料。

阴极电泳涂装时,工件为阴极,金属表面不被溶解,且树脂中的胺基具有缓蚀作用。因此,阴极电泳涂膜的防腐蚀能力远比阳极电泳涂膜好得多。即使在不加防锈颜料的情况下,仍有很好耐盐雾性能。在磷化处理以后电泳涂漆,耐盐雾能力达到 800~1200h,加上阴极电泳涂料的高泳透力,能满足汽车车身 10 年无穿孔腐蚀的防护要求,因而汽车车身涂装方面得到广泛采用。

电泳涂料从阳极电泳涂料发展成阴极电泳涂料,也消除了阳极电泳涂膜经常产生的丝状腐蚀和疤痕腐蚀对涂层外观装饰性的影响。阴极电泳涂膜的良好展平性,赋予涂层高的鲜映性。新一代阴极电泳涂料的展平率达到 83%,涂膜粗糙度 R_a 在 $0.2\mu m$ 以下。

厚膜阴极电泳涂料的推出(涂膜厚度达 $35\mu m$),能省去二道浆,简化涂装工艺,同时能提高棱边的耐腐蚀性。厚膜阴极电泳涂膜的耐盐雾性,可达 1000~1200h。

阴极电泳涂料相对于阳极电泳涂料,价格较高,设备投资大,工艺管理要求更严格。因此,阴极电泳涂料要求有良好的长期使用稳定性,以防槽液变质报废造成损失。要有高的泳透力,使车体内腔、缝隙内都能均匀地涂上涂膜,以达到产品的整体防护性要求。涂膜要有高的耐腐蚀性能,使之高投入、高技术水平的工艺装备能体现出实际价值。

(五) 自泳涂料

自泳涂料及自泳涂装是新开发的涂料产品和涂装工艺,类似于电泳涂装的浸渍涂装技术,其槽液由含有颜(填)料的聚合物乳液、酸(HF)和氧化剂(H_2O_2 或重铬酸盐)组成。自泳涂装不需要外加电源,只要将金属件浸于自泳槽液中,表面被酸浸蚀,在界面产生多价金属离子,使聚合物胶团失去稳定性而沉积于金属表面。

由于自泳涂料的特殊成膜过程,与电泳涂料相比,其涂装工艺比电泳沉积工艺节约50%。在自泳沉积过程中,化学转化处理和涂膜沉积同时进行,金属表面始终保持活化状态,涂膜附着力强,耐盐雾性能比阴极电泳涂层稍低;自泳涂装省去了磷化处理过程,整个涂漆工艺过程缩短,涂装设备投资减少30%~60%,占地面积减少20%~50%;自泳沉积时间一般是1~2min,有电泳涂装一样的涂装效率;槽液固体质量分数5%~10%,漆件自槽液取出后,湿膜仍有很高的渗透性和反应性,表面粘附的槽液能继续发生化学作用而沉积,水冲洗掉的只是极少部分,漆料利用率优于电泳漆,且不需要超滤回收设备,自泳涂装不存在泳透力问题,对复杂形状的任一表面,都能覆盖一层十分均匀的涂膜,厚度误差不超过 $\pm 3\mu m$,优于电泳涂装,有更好的外观装饰性,甚至在棱角部位,涂膜有同样的沉积能力,防护能力更佳,固化后涂层耐酸、耐碱,因此不必清除挂具上的涂膜,减轻清除工作量;自泳涂料不含任何挥发性有机溶剂,从根本上消除了有机溶剂散发的污染问题,表面活性剂等水溶性助剂,不会与成膜物质一起沉积,根本上解决了乳胶漆涂料耐水性差问题。

但自泳涂料和电泳涂料一样,也存在着槽液稳定性的问题。特别是溶解金属离子在槽液中的持续积累,非常不利于槽液的稳定。因此,自泳涂装日处理工件的负荷越大,槽液更新周期就越短,槽液就越稳定。

(六) 建筑用水性涂料

建筑用内外墙水性涂料主要是三类:聚乙烯醇缩甲醛乳胶漆、苯丙乳胶漆(苯乙烯和丙烯酸酯共聚物)和丙烯酸乳胶漆。

聚乙烯醇缩甲醛乳胶漆就是通常所说的105、106涂料,由于涂膜硬度低、抗渗水性、耐擦性、附着力均较差,主要是在质量要求不高的场合下使用。苯丙乳胶漆、丙烯酸乳胶漆的耐碱性、附着力、硬度、耐渗水性等性能均较好,既可作内墙涂料也可用作外墙涂料,目前应用较为普及。

四、粉末涂料

粉末涂料是一种含有100%固体分、以粉末状进行涂装并形成涂膜的涂料。它与一

般溶剂型涂料和水溶性涂料不同之处是不使用溶剂或水作为分散媒介,而是借助空气作为分散媒介。随着世界环境保护日益严格,能源费用逐渐上升,用户对产品耐久性要求日益提高,粉末涂料的价值也日益突现,因此使粉末涂料得到迅速发展。

粉末涂料的特点为:由于不含溶剂,对环境基本无污染,贮藏、运输、施工中无火灾危险,原材料利用率高(可达95%以上),在各类涂料中居首位。粉末涂料使用难溶于溶剂且分子量高、性能优良的树脂,因而涂膜物理力学性能优良,可涂厚膜,其厚度可由几十微米到几百微米,而溶剂型涂料一般在20 μm 左右,粉末涂料省工省时,有利于采用自动化涂装生产线。

粉末涂料不足之处在于设备一次性投资大、换色和薄涂较困难、涂膜外观不如溶剂型平整等。粉末涂料按使用的合成树脂分热塑性和热固性两大类。热塑性粉末涂料品种较多,典型的有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、热塑性聚酯和氯化聚醚等。热固性粉末涂料是以热固性树脂作为主要成膜物,其典型品种有环氧、聚酯、丙烯酸和聚氨酯等。随着热固性粉末涂料应用范围的扩大,又研制了高光、半光和无光粉末涂料,美术型粉末涂料也相继问世,其中有皱纹型、龟甲型、花纹型、金属闪光型、锤纹型和梨皮型等品种。

(一)热塑性粉末涂料

热塑性粉末涂料的主要成膜物——合成树脂具有遇热软化而冷却后又恢复到原来树脂的特性,其成膜主要是熔融塑化的过程。热塑性粉末涂料适宜于作防腐蚀、耐磨和绝缘等涂层,主要应用于化工设备中管道、池槽和机械行业中板材、线材、机械零部件、轻工器具和食品工业等方面的涂装。热塑性粉末涂料的显著特点是加工简便,涂膜具有优良的“三防”性能,并具有一定的机械强度。有的品种有突出的润滑、耐磨性,价格较低。不足之处是光泽性和流平性较差,机械强度不够,与金属的结合力较差。故一般均需涂底漆,使用范围受到限制。部分热塑性粉末涂料的优缺点见表8-2-2。

表8-2-2 部分热塑性粉末涂料优缺点

粉末涂料品种	优点	缺点
热塑性聚酯	可厚涂、涂装性好、不要涂底漆、可低温烘烤	受热变软易划伤、耐候性比热固性聚酯差、不耐溶剂和碱
聚氯乙烯	可厚涂、弹性好、耐变形、耐药品性好	烘烤温度和熔融粘度高、不宜薄涂、要涂底漆
聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)	可厚涂、弹性好、耐变形、耐药品性好	耐候性差,有的需涂底漆

粉末涂料品种	优点	缺点
聚酰胺	物理性、耐磨性好、硬度比聚烯烃、聚氯乙烯高、耐温达 100℃左右	烘烤温度高、熔融粘度高、受热变软

(二)热固性粉末涂料

热固性粉末涂料以热固性树脂为主要成膜物。成膜机理是树脂在固化剂(有的加促进剂)的作用下,经加热熔融、流平、交联(固化)成网状结构大分子。若温度再升高不会变软而只能分解。热固性粉末涂料具有低的熔融粘度、流平性好、涂膜坚韧而牢固,因而适用于要求较高的防腐性和装饰性产品的涂装。热固性粉末涂料主要有环氧、聚酯、丙烯酸和聚氨酯等粉末涂料。其特点见表 8-2-3。

表 8-2-3 热固性粉末涂料性能比较

品种	优点	缺点	主要用途
环氧粉末	贮藏稳定性、附着力和抗化学性极为优良,能和多种固化剂反应	耐候性差、装饰性稍差	防腐、绝缘、室内使用
聚酯粉末	极优的耐候性及装饰性。防蚀性、电性能和力学性能良好	对皮肤有刺激,硬度不及环氧粉末	高级装饰、防腐、耐候
丙烯酸粉末	极优的耐候性、装饰性和防污染性	力学性能差,贮藏稳定性稍差	高级装饰、耐候、耐腐蚀
聚氨酯粉末	耐候性极佳,贮藏性好,优异的装饰性,优良的物理力学性能、耐化学药品性	烘烤时有气体放出,影响外观	高级装饰、耐候、耐腐蚀

五、特种涂料

特种涂料指除具有普通涂料的防护和装饰作用外,还有其它特殊功能的专用性涂料。像润滑涂料、示温涂料、电磁波吸收涂料、防污涂料、阻尼涂料、发光涂料等等,都是具有其它特殊功能的涂料。

(一)非水分散涂料(NAD)

非水分散(Non-aqueous Dispersion)涂料是把高分子量的树脂,以胶团结构分散在非极性的有机稀释剂中。由于树脂和分散介质的相互作用很小,仅在边界区域存在有限的溶解行为,所以,这类涂料的高分子量树脂能在较高固体含量的情况下,保持很低的粘度,便于施工和降低空气污染程度。非水分散涂料的特点:

1. 即使在高固含量时,NAD 涂料中树脂的高分子量对涂料粘度影响很小,容易得到低粘度、高固体含量的涂膜。

2. 与乳胶漆相比,挥发份的蒸发潜热低,降低烘烤加热能耗,并可根据施工要求选择不同沸点的稀释剂,施工性能良好。

3. 有独特的成膜性能,在涂膜很厚的情况下,不产生流挂,能减少施工次数,降低工时费用,且不会产生起泡、缩孔等常见涂膜弊病。

4. 由于所用树脂的分子量高,得到的物理、力学性能很好。

5. 由于 NAD 涂料的特殊流变性能,用它配制金属闪光漆,在成膜时铝粉颜料的定向排列较好,有较好的金属闪光效应。并由于固体分高,稀释剂的光化学活性低,广泛用于汽车的高装饰面漆,替代早期的高挥发份金属闪光漆,以降低对大气的污染。

(二)光固化涂料

光固化涂料是利用紫外线固化成膜的涂料,光固化涂料中的光敏剂,在紫外线照射下,产生具有引发聚合作用的自由基,使不饱和基聚合、固化形成涂膜。紫外光的波长范围在 100 ~ 450nm 之间,100 ~ 200nm 的紫外光,光能大,易产生自由基,但易被物质吸收,穿透力弱,难以利用。况且,光能太强,会使树脂分子破坏,影响涂膜性能。因此,光固化涂料一般都是利用 300 ~ 450nm 的近紫外光来进行固化,使用低压汞灯和高压汞灯作光源。光固化涂料已成功地应用于:聚氯乙烯、聚乙烯、聚酯、ABS、聚碳酸酯的涂覆;作铝材、印铁罐的罩光清漆及卷材的预涂;作包装纸、广告纸的罩光清漆;在建材、印刷板、油墨、粘接剂、电子工业中亦有应用,例如 EA-2 光固化绝缘涂料,作电动机、电器线圈浸漆,绝缘性良好。

光固化涂料与热固化涂料相比,具有以下特点:适合于不耐热材料,如木材、纸张、塑料、织物、玻璃及热容量大的厚板金属件的涂装固化;固化速度快,只需 1 ~ 2min 甚至更短时间就能固化,很适合于高速流水线生产,生产效率高;一罐装,不存在活化期问题,使用方便;为无溶剂涂料,固化时活性稀释剂挥发很少,无污染,能耗仅为热固化的 1/10,能量利用率高,而热固化时热量多用于工件加热和热量散发损失;固化装置简单,投资少,维修费用低,设备和加工量相比,占地面积小;由紫外光透射率大的颜填料配制的涂料、二道浆和填孔剂也可光固化。但是,遮盖力大的涂料不适合光固化,对复杂形状表面不适宜用光固化涂料,死角部位不能固化。

光固化涂料由树脂、活性稀释剂、光敏剂、颜填料及其它助剂组成。光固化涂料的主要品种有:

(1)丙烯酸聚醚光固化涂料 粘度最低、价廉,但涂层力学性能差。

(2)丙烯酸聚酯光固化涂料 涂层附着力好,力学性能好。

(3)丙烯酸光固化涂料 涂料流平性好,涂膜光泽高,附着力强。

(4)丙烯酸环氧光固化涂料 涂层坚硬、耐化学性好,光泽较高。

(5)丙烯酸聚氨酯光固化涂料 涂层附着力好,物理性及耐化学性好。

(6)聚丁二烯光固化涂料 涂层附着力好,物性优良,耐化学性、绝缘性好。

(7)不饱和聚酯光固化涂料 涂料成本低、涂层坚硬光亮。

丙烯酸环氧光固化清漆亦作高档木器涂料,可替代丙烯酸高级木器清漆,如 S01-3 聚氨酯清漆、C01-1 醇酸清漆及 Q22-1 硝基木器清漆等。

(三)高温涂料

耐高温涂料按所用基料类型分为有机和无机耐高温涂料两大类。有机耐高温涂料可耐 200~700℃ 高温,涂膜有良好的物理力学性能、耐水性及电绝缘性,但硬度低、耐燃性差。无机耐高温涂料可耐 400~1000℃ 温度,涂膜硬度高、耐燃性好,但涂膜较脆,未完全固化时耐水性差。

(四)润滑涂料

润滑涂料是涂于滑动表面,降低表面摩擦系数,提高表面润滑性和耐磨性的专用涂料。润滑涂料并非是一般的耐磨涂料,它不但有很好的耐磨性能,但更主要的是具有很低的摩擦系数,在润滑脂不能发挥作用的情况下,能替代润滑脂,在高温、强辐射、强腐蚀、高真空及其它特殊介质中,很好地润滑摩擦界面,减少磨损,同时给予有效的防腐蚀保护。

固体润滑涂料的研究只有近 30 年的历史,但现在润滑涂料的品种已有几百种之多,能满足不同的用途和要求,在航天航空、交通、机械、仪器仪表、船舶及兵器等各个领域得到了广泛应用。

润滑涂料按主要成膜物质可分为无机、有机和金属三大类。金属型主要以 Ca、As、Pb、Ni、Sn 等作粘结剂。有机型则常用醇酸树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酯、酚醛树脂、聚氨酯、有机硅等作基料,能在 200℃ 以下使用;在 200℃ 以上的环境条件下,则用聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚对羟基苯甲酸酯等耐高温树脂作基料。无机型则常用硅酸盐、磷酸盐、陶瓷作粘合剂,能在 800~1000℃ 的高温下使用。润滑涂料按添加的固体润滑剂分为石墨型、二硫化钼型、聚四氟乙烯型、混合型等。

(五)示温涂料

示温涂料是利用涂层颜色变化来指示物质表面温度及温度分布的专用涂料。在一定条件下(如时间、压力、气氛),示温涂料被加热到一定温度,就出现某一颜色变化,由此可确定该涂料所指示的温度。

示温涂料根据颜色能否可逆,分为可逆示温涂料和不可逆示温涂料。可逆示温涂料加热到某一温度发生色变,温度降低时能恢复原状,因此它能反复使用。不可逆示温涂

料加热到一定温度发生永久性颜色变化,不能复原,只能一次使用,再用时需重涂。示温涂料在加热过程中,只发生一次颜色变化的,为单变色示温涂料,出现二次或二次以上颜色变化的,称多变色示温涂料,多用于指示物体局部达到的极限温度,多变色示温涂料则有利于指示物体表面温度分布。

(六)防污涂料

防污涂料是涂于船舶底部,防止海洋生物附着的船舶专用涂料。它除了对构成涂膜的树脂有专门要求外,还必须添加防污剂。在使用过程中,防污剂逐渐渗出,有效地防止海洋生物污损。防污涂料根据涂膜中毒料在海水中的释放机理,大致分为溶解型、接触型、扩散型和自抛光型防污涂料四大类。

(七)电子束固化(EBC)涂料

电子束固化(Electron Beam Curing)涂料,简称EBC涂料,是利用电子的能量进行固化的一类涂料。其主要组分为带有不饱和键的树脂、活性稀释剂、颜料及助剂等。其中树脂有不饱和聚酯、丙烯酸聚酯、丙烯酸环氧等,稀释剂以多官能团的为佳。EBC涂料具有常温固化、不需要催化剂、固化时间短、不要溶剂等特点,因此对涂饰塑料、木材、纸张等不宜加热的产品极为方便,可节约原料和简化配漆手续,延长涂料贮存寿命,并可避免由于残留催化剂给涂膜带来的不利影响,涂料用量少(因此又称“省资源涂料”),固化均匀,树脂交联度高,涂膜具有优异的耐污染、耐化学试剂能力和好的耐候性、耐磨性。此外,涂膜对聚烯烃类塑料还显示出很好的附着力。该类涂料的不足之处在于:只适于平面或近似平面的物件涂装,因为电子束照射不到的地方,涂料不能干燥,设备投资大。目前这类涂料主要用于不能加热的被涂物如木材、塑料、纸、布等涂装,也用作金属箔薄片等涂装。

第三节 涂装后处理材料

为了提高涂层的装饰性、保护性、防腐性等,在涂料干燥后再进行抛光、喷蜡、封存等后处理工序。抛光可以消除涂膜表面缺陷,如颗粒、虚烟、桔皮等,主要适用于丙烯酸涂料、氨基涂料、双组份聚氨酯涂料等涂膜硬度较高的轿车行业,普通要求的涂装较少采用。将防锈蜡灌注或喷在空腔结构部分,可起防锈作用,为了防止整车或整个物体在运输贮存过程中涂膜受损,对整个物体进行喷蜡封存处理。

第三章 工件涂装前表面预处理技术

第一节 钢铁表面预处理

被涂工件表面,必须认真进行预处理,否则必将影响涂层质量(尤其是附着力及平整性)。钢铁工件表面,通常带有锈蚀、油污、灰尘、潮气等,以下将分别叙述之。

一、除锈

(一)钢铁表面锈蚀程度分级

可参看的标准有:瑞典标准 SIS055900—1967、德国标准 DIN 55928、美国标准 SSPC、英国标准 BS 4232—1967、日本标准日本造船研究协会—1975、澳大利亚标准 AS 1627.4—1974。按瑞典标准,钢铁材料表面原始锈蚀程度分为 A、B、C、D4 级。

A:完全被氧化皮所覆盖,几乎没有什么锈的钢材表面;B:已经开始生锈,并且氧化皮已经开始剥落的钢材表面;C:氧化皮已因生锈而剥离,或者可以刮除,但几乎没有肉眼能看到孔蚀的钢材表面;D:氧化皮已因生锈而剥离,并且有相当多的用肉眼能看到的孔蚀的钢材表面。

(二)手工除锈质量等级

手工除锈,指用铲刀、钢丝刷、机械钢丝刷、砂轮等工具进行除锈,有两个等级:

1. St 2:彻底地用铲刀铲刮,用钢丝刷、机械刷刷擦和用砂轮打磨,除去疏松的氧化皮、锈和污物,最后用吸尘器、干净干燥的压缩空气清理表面,表面应有淡淡的金属光泽,

其外观应相当于 St 2 照片。

2. St 3 :非常彻底地用铲刀铲刮 ,用钢丝刷、机械刷刷擦和用砂轮打磨 ,表面除锈要求与 St 2 相同 ,彻底除去灰尘后 ,表面应具有明显的金属光泽 ,其外观应相当于 St 3 照片。

(三)喷射除锈质量等级

假设在除锈之前已清除钢材表面污垢及油脂 ,并且铲除了厚的锈层。有 4 个等级。

1. Sa 1 :轻度喷射除锈 ,应除去疏松的氧化皮、锈及污物。其外观应相当于标示 Sa 1 照片。

2. Sa 2 :彻底喷射除锈 ,应除去几乎所有的氧化皮、锈及污物 ,最后用吸尘器、清洁干燥的压缩空气或干净刷子清理表面。这时 ,表面应稍呈灰色 ,并且外观应相当于标示 Sa 2 照片。

3. Sa $\frac{1}{2}$:非常彻底喷射除锈 ,氧化皮、锈及污物应清除到仅剩轻微的点状或条纹状痕迹的程度 ,最后用吸尘器、清洁干燥的压缩空气或干净的刷子清理表面。其外观应当标示 Sa $\frac{1}{2}$ 的照片。

4. Sa 3 :喷射除锈到见金属本色(白色) ,完全除去氧化皮、锈及污物 ,最后表面用吸尘器、清洁干燥的压缩空气或干燥的刷子清理 ,表面应有均匀一致的金属光泽 ,其外观相当于标示 Sa 3 照片。

(四)机械除锈

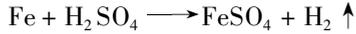
手工除锈主要是用铲刀、钢丝刷等 ,劳动强度高 ,效率低 ,除个别情况下用之外 ,一般较少采用。机械除锈指抛丸、喷丸、喷砂、风动钢丝刷等 ,工程上已大量应用。抛丸、喷丸、喷砂 ,是利用高速旋转叶轮或压缩空气将铁丸或砂投射到物体表面 ,靠冲击与摩擦作用除去锈蚀及一切污物 ,是一种有效的表面处理方法。

(五)化学除锈

钢铁的锈蚀产物主要是氧化物 (Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO)。化学除锈即用酸溶液与这些氧化物反应 ,使锈蚀溶解在酸液中 ,除锈后用碱液中和 ,用清水冲洗。其缺点是 ,虽在酸液中加入有缓蚀剂 ,但对金属还是有微量的溶解损失和氢脆现象出现。

酸洗机理是将氧化皮、铁锈等铁的氧化物等变成盐类去掉。如在硫酸溶液中 ,反应为 :





当使用盐酸和磷酸除锈时,亦产生类似的化学反应,并生成 FeCl_2 、 FeCl_3 、 FeHPO_4 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 等盐类和水。

为改善酸洗效果、缩短酸洗时间、提高酸洗质量、防止氢脆及减少酸雾,可在酸洗液中加入各种酸洗助剂,如缓蚀剂(如KC缓蚀剂、乌洛托品、ΠB-5缓蚀剂、苦丁等)、湿润剂(如平平加、OP乳化剂、吐温-80、601洗涤剂等)。缓蚀剂用量一般为 $3 \sim 5\text{g/L}$,湿润剂用量一般为 $10 \sim 12\text{g/L}$ 。

酸洗工艺有浸渍法及喷射法。喷射法喷射酸液速度为 20m/s ,其效率为浸渍法的 $1 \sim 3$ 倍,酸洗时间缩短 $1/4 \sim 1/3$ 。常用无机酸使用条件及优缺点比较见表8-3-1。

表 8-3-1 常用有机酸使用条件及优缺点比较

类别	优点	缺点	使用条件
硫酸	①成本低; ②当酸浓度降低时可提高温度来保持原除锈力	①处理温度高,易产生“氢脆”和“过蚀”; ②处理时间比盐酸长	①质量分数 $5\% \sim 11\%$; ②温度 $60 \sim 80^\circ\text{C}$; ③在 $w = 10\%$ 的酸液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 在 110g/L 以下时有效
盐酸	①除锈速度快; ②氢脆影响比硫酸小; ③铁盐的溶解速度大; ④可在常温下酸洗	除锈时易放出有害的HCl气体	①质量分数 $15\% \sim 20\%$; ②温度为室温至 40°C ; ③酸液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 在 $130 \sim 150\text{g/L}$ 以下时有效
磷酸	①一般不发生氢脆和过蚀; ②可以简化工序,如中和、钝化等; ③形成的保护膜防蚀力好	①成本较高; ②酸洗液易为铁离子污染且导致除锈力下降	①质量分数 $15\% \sim 20\%$; ②温度 $40 \sim 80^\circ\text{C}$; ③酸洗液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 在 30g/L 以下为宜,可保持较好的除锈力

二、除油

常用除油方法是用碱煮洗。一般用 $w = 3\% \sim 5\%$ 的苛性钠溶液,加热至 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 后冲洗,再用清水洗掉残存的碱水溶液及油污。钢铁工件表面化学除油配方及工艺条件参见表8-3-2。

三、磷化

钢铁表面经除锈、除油及清除其他污物后,为进一步提高金属表面与涂层的结合力

及防锈力,有必要进行磷化处理。磷化是用磷酸或锰、锌、镉的磷酸溶液处理金属件,在金属表面产生一层磷酸盐雾盖膜,从而对金属起保护作用,并能使金属表面呈均匀的粗糙状态,加大涂料涂层与基体的附着力。

表 8-3-2 钢铁工件表面化学除油配方及工艺条件

配方成分及工艺条件	1	2
$\rho(\text{NaOH})(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	40 ~ 60	30 ~ 50
$\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	20 ~ 30	20 ~ 30
$\rho(\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O})(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	50 ~ 70	40 ~ 60
$\rho(\text{Na}_2\text{SiO}_3)(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	5 ~ 10	5 ~ 10
$\rho(\text{OP-10 乳化剂})(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		1 ~ 3
温度/ $^{\circ}\text{C}$	80 ~ 90	80 ~ 90
时间	至油除净	至油除净

第二节 木材表面预处理

应根据不同的木材,选取不同的涂装工艺及涂料。

一、去水

木材干燥程度应符合油漆施工要求,含水量一般控制在 12% ~ 18%。

二、去脂

木材表面用 $w = 25\%$ 左右的丙酮水溶液,刷洗沾有油脂处,但此法易燃,故最好用 $w = 5\% \sim 6\%$ 的磷酸钠水溶液和 $w = 4\% \sim 5\%$ 的苛性钠溶液,涂刷后用 25°C 左右热水或 $w = 2\% \sim 3\%$ 的碱液冲洗。

三、打磨

必须清除木材表面砂浆、灰尘、污垢。清洗后,用木砂纸顺木纹打磨至平整光滑。

四、漂白

若是高级木材表面,要漂白时,可用排笔蘸漂白液(双氧水、氨、漂白粉或草酸等低浓

度溶液)均匀涂刷,再用皂水、清水相继洗净,干燥后即可。

五、旧涂层的表面处理

在旧涂层的表面涂漆,若旧漆层未破坏,则只需打磨平整即可;若旧涂层部分破坏,则将此局部打磨即可;若旧涂层大部分破坏则需全部除去才行。可用机械方法去除,也可用脱漆剂。

六、硝基清漆(蜡光)涂装工艺

(一)打磨

木材表面经上述处理后,反复打磨,直至出现木材本色,表面清洁光滑,木纹清晰。

(二)填粉

粉分水粉和油粉。水粉是双飞粉加水性颜料,加或不加胶水,或加少量聚醋酸乙烯乳液。用水粉来回多次揩擦物面,颜色涂布均匀。油粉是用双飞粉、颜料、熟桐油、松香水配制过滤后应用,用法同上。

(三)嵌腻子

在刷过两三次漆片后,用大白粉加漆片拌成腻子嵌补,腻子色应与底材一致,干后用砂纸磨去多余腻子。

(四)刷漆片(泡立水)

漆片即虫胶水,为木材通用封闭底漆。漆片溶于酒精后加入水或醇溶颜料,令木材表面颜色达到一致。涂刷后,用腻子填补缝隙处,如此多次反复打磨、涂刷直至达到表面平整光滑,颜色一致。

(五)涂刷蜡克

用丙酮稀释硝基清漆到一定黏度,用揩擦或排笔涂刷,要求均匀,涂8~10道,固体含量逐道下降。亦可几十道。每道之间必用水磨或轻轻干磨,使表面光滑。最后一道光后,必隔2~3天,使漆膜内溶剂充分挥发后再用水磨或皂水打磨光滑平整。

(六)打蜡

先打砂蜡,涂布均匀,用棉纱或软布(或新毛巾)反复用力擦,表面蜡擦净,然后上光蜡,薄而匀,揩擦打光亮。

第三节 塑料表面预处理

塑料表面预处理的内容是：①除表面沾污物；②极性低的塑料表面极性化；③表面粗化；④消除塑料制品成形时的残余内应力。总的目的是：提高涂层与塑料表面结合力。

一、表面污物去除

(一) 溶剂清洗

对与涂层附着良好的塑料，如 ABS、聚苯乙烯、有机玻璃等这些热塑性耐有机溶剂差的塑料，可简单用肥皂水、去污粉等擦洗；对耐溶剂性好的塑料，如聚烯烃和热固性塑料，可用三氯乙烯、三氯乙烯等含氯溶剂和甲苯等芳香族溶剂进行蒸气清洗(1~3min)即可。各种塑料的结晶性、耐热性和耐溶剂性见表 8-3-3。

表 8-3-3 各种塑料的结晶性、耐热性、耐溶剂性

类别	品名	结晶性	热变形温度/℃ (4.6×10^5 Pa)	连续耐热性/℃	耐溶剂性						
					脂肪族烃类	芳香族烃类	氯化烃	醇类	酮类	酯类	醚类
热塑性	聚乙烯	高	60~82	50	√	√	×	√	√	√	√
	聚丙烯	高	90~110	105	√	√	×	√	√	√	√
	聚苯乙烯	低	69~97	50	√	×		√	×	×	×
	ABS	低	88~113	60	√	×	×	√	×	×	×
	聚氯乙烯	中	82	55	√	△	×	√	×	×	√
	聚碳酸酯	低	145~148	110	√	×	×	√	×	×	√
	聚甲醛	高	124		√	√	√	√	√	√	√
	聚酯	高	182		√	×	△	√	△	△	△
	尼龙 6	高	66	60~95	√	√	×	√	√	√	√
聚甲基丙烯酸甲酯	低	65~100		√	√	×	√	×	×	√	
热固性	环氧树脂	低			√	√	√	√	√	√	√
	酚醛树脂	低			√	√	√	√	√	√	√
	三聚氰胺树脂	低	100		√	√	√	√	√	√	√

注：√—耐溶剂性好；△—一般；×—耐溶剂性差。

(二) 等离子流处理

等离子流中,有红外线、紫外线、离子、游离基等。等离子流的高能反应性可与塑料表面起各种反应,使表面污物除去,并生成双键和其他官能团。

二、极性化

对非极性塑料,如聚乙烯、聚丙烯,结晶性高,可用强酸强氧化物组合的酸性液处理,令其表面氧化而导入羰基、羧基等官能团,以提高对漆膜的附着力。此法同时侵蚀塑料表面形成粗糙面,提高附着力。通常酸液配方是:4.5%重铬酸钾;8.0%水;87.5%浓硫酸。先将两者配成溶液,然后缓缓加入浓硫酸混合均匀即可,或按表8-3-4配方处理。

表 8-3-4 极性化酸液处理

铬酸钾/份	浓硫酸/份	水/份	温度/°C	时间/min
75	1500	120	70~75	5~10

三、表面粗化

非极性塑料表面粗化可按表8-3-4酸液处理,对坚硬光滑的热固性塑料可用喷砂处理,质软的硬质聚氯乙烯的处理方法可根据增韧剂的品种、含量及用途定。一般可在三氯乙烯溶液中浸渍几秒钟,去除表面游离的增韧剂,然后轻擦干燥。

四、消除内应力

内应力不除,漆膜易生细纹,其原因是塑料表面因溶剂渗透,内聚力下降,导致应力释放之故。消除内应力的方法是将塑料在热变形温度以下,进行一定时间的退火即可。

第四章 涂装新工艺

第一节 涂装工艺分类

传统的涂装工艺方法有:刷、喷、浸、淋。而高压无气喷涂、静电喷涂、电泳也应用日广。施工中几种常用涂装工艺见表 8-4-1。

表 8-4-1 几种常用涂装工艺

序号	涂漆方法	内 容	特 点	适用范围
1	刷涂	人工用各种毛刷刷	省料费工,体力劳动繁重	任何形状工件,几乎任何涂料
2	自动浸涂	工件在悬链上借链运动自动沉入漆槽中涂漆	省工省料,生产效率高,但漆槽溶剂挥发量大,防火要求严	大批量流水线生产
3	手工喷涂(含高压无气喷涂)	利用压缩空气、喷枪将漆雾化喷到工件表面成膜	漆膜均匀,质量好,但漆浪费大	各种形状工件,尤适用于大面积工件
4	淋涂	工件在工作台上,利用循环泵将漆液喷淋在工件上	工效高,漆液损失少,便于流水作业	大批单一工件底漆涂装
5	幕帘淋涂	工件在连续不断往下流的漆液幕帘下通过而涂装	工效高,漆液损失少,便于流水线作业,但不能对工件垂直面涂装	适于成批生产,且只需涂单面的大工件

序号	涂漆方法	内 容	特 点	适用范围
6	流化床涂覆	利用粉末涂料在一定风压下呈“沸腾”状态,在略高于其熔点的预热工件表面上融合冷却后成膜	涂层厚度大,涂覆速度快	适于大型、形状不同工件
7	辊涂	利用辊涂机械进行辊涂	能采用较高黏度涂料,漆膜厚度均匀,有利于机械化、自动化生产	适用于平板涂装
8	静电喷涂	利用电晕放电使带电的雾化油漆粒子在高压直流电场作用下,被吸附于带有异性电荷的工件表面上成膜	油漆利用率高,漆膜附着力好,表面质量好,便于涂装自动化,但工件凹孔、折角内边不易喷到	固定式适于大批单一产品的自动流水生产,手提式适于各类工件产品及补漆
9	电泳	利用外加电场使漆液中的颜料和树脂等向作为电极的工件运动并沉积于其上成膜	漆膜均匀,附着力强,抽漆利用率高,无火灾危险,便于涂装自动化,但表面预处理要求高	主要用于大批生产涂装打底漆用

第二节 高压无气喷涂

一、原理

利用低压(0.4~0.6MPa)的压缩空气带动高压泵,将涂料加压到10~20MPa的压力,然后经高压喷枪的特殊喷嘴喷出。涂料离开喷嘴后,立即在大气中膨胀成很细的流线,流线由于表面张力的作用变成很细的微粒喷到工件表面形成涂层。

这种喷涂的特点是:没有一般空气喷涂时发生的涂料微粒回弹及漆雾飞扬现象。

高压无气喷涂设备结构示意图见图8-4-1。

二、特点

(一)适合喷高黏度涂料

喷厚浆涂料,一次喷涂可获100~300 μm 厚度,并可提高涂层致密度、附着力及均匀性。

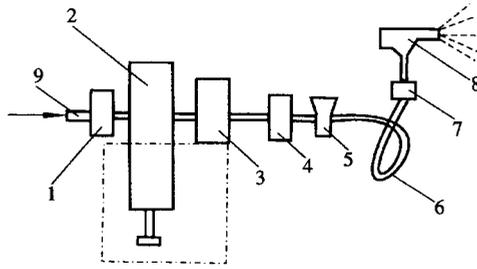


图 8-4-1 高压无气喷涂设备结构示意图

1—调压阀 2—高压泵 3—蓄压器 4—过滤器 5—截止阀门；
6—高压软管 7—旋转接头 8—喷枪 9—压缩空气入口

(二) 生产效率高

比一般压缩空气喷涂法生产效率提高几倍至十几倍,每小时可喷 300m^2 以上。

第三节 电 泳

一、电泳原理

电泳原理类似电镀。工件放在电解液中,与电解液中另一电极分别接在直流电源两端,构成电解电路。电解液为导电的水溶性或水乳化的涂料,涂料溶液中已被离解的阳离子在电场力作用下向阴极移动,阴离子向阳极移动,这些带电的树脂离子,连同被吸附的颜料粒子一起电泳到工件表面并失去电荷形成湿的涂层,这一过程称为电泳。

二、电泳特点

(一) 电泳的优点

1. 生产效率高。在各种涂漆方法中,电泳涂漆生产效率最高。只要将工件浸入涂料中,几分钟之内即可完成电泳涂漆过程,故适于大批量生产,且易于实现自动化生产。

2. 涂层质量好

只要设备、工艺正常,电泳漆层表面均匀,漆膜紧密,与工件附着力好,不会出现流痕、不均匀等缺陷。

3. 节约原材料

电泳涂漆 材料利用率一般可达 85% 以上 ,比喷漆要省 40%。原材料可得到充分利用。

4. 劳动条件好

电泳涂漆电解液溶剂是水 ,不存在易燃易爆问题 ,也不污染空气 ,因此工作环境好。

(二)电泳的缺点

1. 设备庞大、投资多

除具备完整的前处理设备外 ,还需电泳槽及相应的附属设备、超滤装置及纯水制备设施、专用直流电源等。

2. 适用涂料及品种受限制

目前电泳涂料仅限于水溶性漆和水乳化漆 ;颜色仅限于深色底漆或单层底面两用漆 ,白色及浅色则困难。其原因是在电泳过程中(如阳极电泳沉积法)电离的铁离子和树脂阴离子中和沉积在工件上成黄棕色。

3. 电泳漆膜后需烘烤

一般烘烤工艺为 150℃、1h ,故耗能大。

三、电泳设备

(一)前处理设备

主要指喷砂或除油、酸洗、磷化及去离子水冲洗等设备。

(二)电泳槽及相应附属设备

电泳槽一般为碳钢或不锈钢制 ,注意槽与大地绝缘。槽内的附属设备包括 :涂料搅拌系统(称内循环系统 ,一般用 2 台 1.5kW 之混流泵)、涂料外循环系统(一般用 20kW 水泵)、阴极或阳极以及极板罩等相应的附属设备。

(三)专用直流电源

如可控硅直流电源 ,型号 KGCF - 200 A/165V(汕头新兴电器厂产),参数如下 ,容量 40kW ;电源输入 :三相四线 380V ;输入电流 :60A ;直流电压 :0 ~ 165V ;直流电流 :200A。

(四)超滤及纯水制备装置

电泳过程产生的杂质要去除 ,洗涤下来的涂料要回收 ,这些都需要超滤装置。常用超滤装置如 VF - 05 型超滤器(湖北沙市水处理设备厂生产)。电泳过程中需大量纯水 ,故亦需纯水制备装置。

(五)电泳涂料分析设备

如 :pH 计(酸碱度测量)、电导率测定仪(电导率测定)、固体含量分析设备。

(六) 工件运载系统

流水线生产中必须的工件运输装置。

四、电泳工艺

电泳工艺分为阳极电泳和阴极电泳。若涂料粒子带负电,工件为阳极,涂料粒子在电场力作用下在工件沉积成膜称为阳极电泳;反之,若涂料粒子带正电,工件为阴极,涂料粒子在工件上沉积成膜称为阴极电泳。

阳极电泳的特点是:原料价格便宜(一般比阴极电泳便宜 50%);设备较简单,投资少(一般比阴极电泳便宜 30%);技术要求较低,涂层耐蚀性能较阴极电泳差(约为阴极电泳寿命之 1/4)。

阴极电泳涂层耐蚀性高的原因是:工件是阴极,不发生阳极溶解,工件表面及磷化膜不破坏;电泳涂料(一般为含氮树脂)对金属有保护作用,且所用漆价高质优。

阳极电泳一般工艺流程为:

工件前处理(除油→热水洗→除锈→冷水洗→磷化→热水洗→钝化)→阳极电泳→工件后处理(清水洗→烘干)。

1. 除油。溶液一般为热碱性化学除油液,温度为 60℃(蒸汽加热),时间为 20min 左右。

2. 热水洗。温度 60℃(蒸汽加热),时间 2min。

3. 除锈。用 H_2SO_4 或 HCl ,例如用盐酸除锈液, HCl 总酸度 ≥ 43 点,游离酸度 > 41 点,加清洗剂 1.5%;室温下洗 10~20min。

4. 冷水洗。流动中冷水洗 1min。

5. 磷化。用中温磷化(60℃时磷化 10min),磷化液可用市售成品。

上述工序亦可用喷砂→水洗代替。

6. 钝化。用与磷化液配套的药品(由出售磷化液厂家提供),室温下 1~2min 即可。

7. 阳极电泳。电解液成分:H08-1 黑色电泳漆,固体分质量分数 9%~12%,蒸馏水质量分数 88%~91%。电压 $(70 \pm 10)V$,时间 2~2.5min,漆液温度:15~35℃,漆液 pH 值 8~8.5。注意工件出入槽要断电。电泳过程中电流随漆膜增厚会逐步下降。

8. 清水洗。流动冷水中洗。

9. 烘干。在烘箱中于 $(165 \pm 5)^\circ C$ 温度下烘 40~60min 即可。

五、电泳实用工艺参数分析

以阳极电泳为例,工件为碳钢件($0.5m^2$ /件),涂料为环氧树脂铁红电泳底漆。

(一) 固体分质量分数

以 $10\% \pm 1\%$ 最合适。含量过高,涂装速度快,但漆膜厚,附着力低,粗糙,易出现块状脱落、橘皮、流挂等现象,且渗透力差,深凹处泳不上;含量过低,涂装速度慢,但漆膜薄,结构致密,渗透力好,有时会出现针孔及不盖底现象。

(二) pH 值

以 $pH = 7.9 \pm 0.1$ 最合适。pH 值过高,渗透力下降,漆层无光且薄,深凹处泳不上,断电出槽时,漆层易再溶解;pH 值过低,涂料(树脂)不水溶,水洗后漆层呈乳状,易产生流挂;pH 值适中(略低一些),则电泳速度快,渗透力好,漆层致密。

(三) 电压

以 $(60 \pm 5)V$ 最合适。电压过高,电泳速度快,漆膜厚,粗糙,易脱落,易产生流挂、橘皮现象;电压过低,电泳速度慢,漆膜薄,抗蚀性差,渗透力差,易出现不盖底现象。

(四) 电流密度

以 $3mA/cm^2$ 最合适。电流密度过高,漆膜厚,粗糙,不致密,附着力差;电流密度过低,漆膜薄,致密,电泳速度慢。

(五) 漆液温度

以 $(25 \pm 5)^\circ C$ 最合适。温度过高,漆液导电性增加,电泳速度快,漆膜厚,粗糙,渗透力差,附着力差,易产生流挂、橘皮;温度过低,电泳速度慢,漆膜薄,但渗透力好,漆膜平整光滑。

(六) 漆液电导率

以 $2 \times 10^3 \mu\Omega/cm$ 为宜。电导率过高,漆液中染质过多,将引起涂料沉降,漆膜防锈能力下降,电泳不上;电导率过低,漆液导电性差,电泳速度慢,漆膜变薄。在电泳过程中,电导率是个重要的参数,必须每天测,严加控制。一般情况是电导率变高。

(七) 电泳时间

当其他条件正常时,以 $2 \sim 2.5min$ 为宜。时间过长,漆膜变厚,粗糙;时间过短,漆膜薄,深凹处泳不上,漆膜耐腐蚀性下降。

(八) 工件与阴极距离

以 $200 \sim 250mm$ 为宜。距离过大,电泳速度变慢,需电压高;距离过小,漆膜厚,易产生流挂、橘皮。

(九) 工件在悬链上的相互距离

以不小于 $100min$ 为宜(中小工件),大型工件不少于 $200mm$ 。间距过大,悬挂工件少,生产率低;间距过小,则工件易相互碰撞,造成漆膜损伤。

(十) 工件在悬链上的运行速度

以 $0.5\text{m}/\text{min}$ 为宜。速度过快,工件在漆液中停留时间短,漆膜薄,深凹处难以泳上,漆膜防锈力差;速度过慢,工件在漆液中停留时间长,漆膜厚、粗糙,生产效率低。

六、电泳的应用

电泳在机械行业中已得到广泛应用,如汽车、拖拉机、自行车制造业中大批形状不一的零部件。在锌、铝工件上电泳应用较少。

第四节 静电喷漆

一、静电喷漆原理

雾化的油漆微粒在直流高压(80~90kV)电场中带负电荷,在电场力作用下,油漆微粒飞向带正电荷的工件表面,形成漆膜,此过程称为静电喷漆。

二、静电喷漆的特点

(一) 静电喷漆的优点

1. 生产效率高,劳动条件好,生产效率比手工喷漆高10倍以上,且彻底摆脱了手工喷漆(刷漆)的繁重劳动,尤适于大规模流水线作业;
2. 漆膜质量高,附着力好,尤其是漆膜均匀、光洁;
3. 节约油漆,一般较手工喷漆节约油漆60%左右。

(二) 静电喷漆的缺点

1. 需整套喷漆设备,投资大;
2. 工艺操作较复杂。

三、静电喷漆设备

静电喷漆设备主要指喷漆室和喷枪。

(一) 喷漆室

应根据工件大小、形状、批量来确定喷漆室的形式。大型板状工件,大批量,可选用

通过式喷漆室(与旋环式喷枪配套);中小型工件,大批量,可选用欧米伽式喷漆室(与转盘式喷盘配套)。

这里应注意的是,静电喷漆室的灯光一定要充足,一般照度达 800lx,最好在喷涂室四角设置探照灯。同时要考虑灯光由于设备震动、漆雾多造成灯光变暗。其次,应注意设备的通风量。一般选用通风之风速为 0.6m/min。考虑到风管、风机上会逐渐黏附涂料,影响通风效果,故设计时可适当加大风速到 0.8m/min。

(二)喷枪

静电喷漆枪(或喷盘),一般应以风动为宜。

风动马达转速可达 4000r/min 以上,且无电缆接地,可避免高电压泄漏。转速高,甩出漆雾颗粒小,漆膜平整光洁。

转盘式喷盘与欧米伽喷漆室的工作特点是:工件在喷漆室中以 Ω 型传送及进行运转,转盘甩出漆雾,被周围工件吸附,效果比通过式好。旋杯式静电喷枪结构见图 8-4-2。

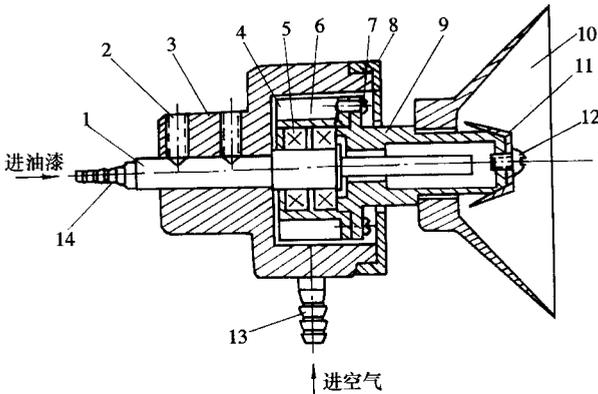


图 8-4-2 旋杯式静电喷枪

- 1—空心轴, A5, 2 件; 2—顶丝, 35, 2 件; 3—本体, LY12, 1 件; 4—叶轮, LY12, 1 件;
 5—轴承, C102, 2 件; 6—垫圈, Q235, 1 件; 7—螺钉, Q235, 3 件; 8—盖子, LY12, 1 件;
 9—杯座, LY12, 1 件; 10—旋杯, LY12, 1 件; 11—甩漆帽, LY12, 1 件; 12—螺钉, Q235, 1 件;
 13—气管接头, Q235, 1 件; 14—漆管接头, Q235, 1 件

四、静电喷漆工艺

通过式喷漆室用旋杯式喷枪,喷涂氨基漆时的工艺参数如下。

①工作电压:氨基漆 75kV,丙烯酸漆 70kV。

②漆液电阻率 :10 ~ 50M Ω ·cm。

③漆料黏度 :氨基漆 24s ,丙烯酸漆 22s(上述黏度均以涂 - 4 粘度计测定)。黏度过大 ,漆膜粗糙且易生橘皮 ,黏度过小 ,漆膜太薄且无光。

④输漆量 :以 40mL/min 为宜。太大雾化不好 ,太小则涂覆不上。

⑤喷枪与工件距离 :以 30cm 为宜。太远效率低 ,太近不安全。

⑥工件输送运行速度 :以 0.8m/min 为宜。

⑦喷枪转速 :2800r/min 以上 ,对醇酸漆 4000r/min 以上。转速低 ,漆料雾化颗粒大 ,漆膜不光洁。

欧米伽喷漆室和转盘式喷盘可参照上述参数进行。

五、静电喷漆用漆料

(一)超快干氨基烘漆

“超快干”指这种漆在标准状态下 ,即 0.25mm 厚马口铁在湿度为 65% \pm 5%、25 $^{\circ}$ C 下涂漆 ,漆膜厚度为 20 ~ 23 μ m 时 ,在 (120 \pm 2) $^{\circ}$ C 条件下烘烤 ,仅需 3min 即可全干。而一般漆要 100min 才可全干。这种漆膜 ,外观鲜艳、光亮 ,各项性能均可达到标准。这种漆的生产厂家有张家口油漆厂。

(二)金属闪光漆

这种氨基金属闪光漆的特点是外观美、光泽性好 ,颜色高雅。主要生产厂家为济南油漆厂。

(三)孔雀蓝氨基磁漆

这种漆颜色艳丽 ,遮盖力强 ,易烘干 ,在 120 $^{\circ}$ C 时 ,不到 30min 即可烘干。主要生产厂家为广东佛山化工厂 ,此外 ,天津、上海、武汉、张家口、江西亦有生产。

六、静电喷漆的应用

静电喷漆主要用在汽车、自行车、拖拉机、农用运输车零部件的喷漆上。

第五节 静电喷塑

静电喷塑也是目前工程上广泛应用的涂塑工艺 ,这种工艺的特点是 :涂层美观 ,装饰

性极好,不需预热,涂层较薄(40~100 μm),粉末利用率高($\geq 95\%$)。

一、原理

静电喷塑原理如图 8-4-3 所示。

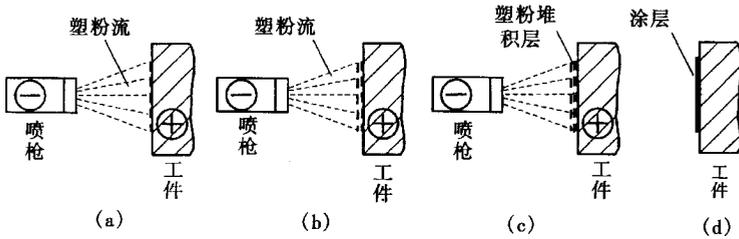


图 8-4-3 静电喷塑示意图

图 8-4-3(a)表示塑料粉末带负电荷,工件带正电荷,粉末在静电场及气流的联合作用下飞向工件,均匀吸附在工件表面。

图 8-4-3(b)表示随着粉末的不断沉积,“涂层”形成并逐渐加厚。

图 8-4-3(c)表示当“涂层”达到一定厚度时,塑粉间斥力已大于静电吸引力及气流打击力之和,后续塑粉受排斥而落下。但此时形成的“涂层”仅是塑料粉末的堆积层,并未熔融形成致密的真正意义的涂层。

图 8-4-3(d)表示此松散塑粉堆积层再经烘烤加热即可令塑粉熔融流平,形成真正致密的塑料涂层。

二、特点

(一)优点

①涂层性能优良。不仅外观装饰性好,而且其他性能也好,尤其是优良的丙烯酸粉末及环氧—聚酯粉末,涂层性能更佳。

②由于粉末涂料不含有机溶剂,故不污染环境,还改善了工人的劳动条件。

(二)缺点

①设备复杂,投资大。

②工艺要求较严格。

三、工艺

静电喷涂的工艺流程是:工件→预处理→静电喷涂→加热固化→成品。

预处理 :工件表面应进行严格的除油、除锈、除杂物 ,用机械法或化学法均可。

静电喷涂 :工件接地(一般是挂具或输送链接地) ,喷枪与静电发生器相连 ,带有负电压(60~120kV) 。当塑粉从喷枪中喷出时即带有负电荷。带负电之塑粉不断打击到工件上沉积成粉末堆积层。送到喷枪之塑粉由送粉系统供粉 ,送粉气为压缩空气。

加热固化 :喷涂后工件应尽快送入烘室内加热固化。应注意加热温度的均匀性。

几种塑粉喷涂及加热固化工艺参数选择可参看表 8-4-2。

表 8-4-2 几种塑粉喷涂及加热固化工艺参数

序号	塑粉	输出电压/ kV	输出电流/ μA	固化温度/ $^{\circ}\text{C}$	固化时间/ min	备注
1	环氧	80~100	50~70	160~180	15~30	
2	低压聚乙烯	50~70	20~40	180~200	20~30	二次喷涂
3	尼龙 1010	80~100	50~70	220~250	5~20	工件预热
4	聚四氟乙烯	80~120	60~100	300~350	20~30	
5	聚酯	80~100	50~70	180~220	10~20	
6	聚丙烯	80~120	60~100	200~250	10~20	
7	氯化聚醚	80~120	60~100	200~250	5~15	工件预热
8	聚三氟氯乙烯	80~120	60~100	260~280	15~25	

几点注意事项如下。

①喷涂角度最好是 90° ,对小型工件最好旋转喷涂 ,尤其应注意死角的喷涂。

②喷涂电压一般为 60~90kV。电压增大 ,粉末附着力增加 ;但电压过高 ,会使粉末层击穿 ,影响涂层质量。

③喷涂距离一般为 10~20cm。喷涂距离增大 ,粉末沉积效率减小 ;但喷距过小 ,会影响涂层的均匀性。

④送粉气压应适中。送粉气压增加 ,粉沉积效率降低 ;气压过小 ,也影响出粉效率 ,且粉雾化不好。供粉量一般为 150~250g/min。

⑤塑粉粒度不可过小。粉粒度过小 ,粉流动性减小 ,涂层变薄 ,粉尘变大 ,喷枪易堵塞。

⑥涂层厚度不可太厚 ,否则加大涂层内应力。一般涂层厚度以 60~70 μm 为宜。

⑦粉一定要干燥。工件表面不平整 ,可先刮导电腻子。

⑧箱形或桶形工件应先喷内表面 ,后喷外表面 ,且底部应向上 ,口要向下 ,这样可避免浮粉堆集。

⑨复合涂层制备 ,例如制备环氧/丙烯酸复合涂层 ,可先喷环氧粉末涂层 ,在 180°C 烘

烤 10min 后 ,再喷丙烯酸 (或氨基) 清漆 ,烘烤成膜达到罩光目的 ,提高装饰性。

⑩注意安全操作。喷涂时要穿绝缘鞋并保持一定的枪距(不小于 2cm)。若发生火花放电 ,立即切断电源及粉流。喷涂结束后要将喷枪对地放电。

四、设备

静电喷涂设备示意图 8-4-4。

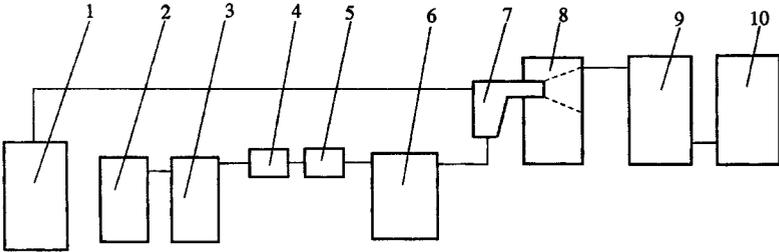


图 8-4-4 静电喷涂设备示意图

1—高压静电发生器 2—空压机 3—贮气罐 4—空气滤清器 5—油水分离器 ;
6—供粉桶 7—喷枪 8—喷粉室 9—旋风除尘器 ;10—布袋除尘器

几点说明如下。

①高压静电发生器一般都采用倍压电路。晶体管静电发生器的性能为：

输出电压 0~180kV ,连续可调；

最大输出电流 1mA；

额定输出功率 180W。

②静电喷粉枪。其作用是产生电晕放电 ,令粉末带电。在枪口前端杯形电极接负高压 ,使枪周围形成电场 ,当粉通过电场时 ,表面吸附负离子令粉末带负电。一般喷枪的性能为：

耐高压 >120kV；

喷粉量 50~300g/min；

喷涂圆直径 $\phi 200 \sim 450\text{mm}$,最高达 $\phi 1\text{m}$ ；

沉积效率 >80%。

③供粉器。目前较常用的供粉器为射吸/流化床(沸腾)式供粉器 ,见图 8-4-5。

供粉器一般用钢板焊制而成 ,内外壁进行涂塑处理。射吸/流化床式供粉器的优点是供粉量均匀可调 ,并可带多支喷枪。

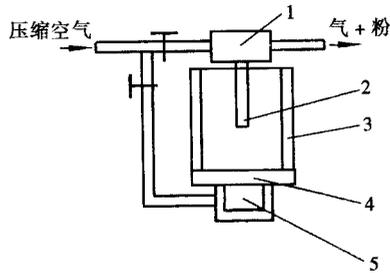


图 8-4-5 射吸/流化床式送粉系统

1—射吸装置 2—吸粉管 3—粉筒 4—微孔板 5—气室

五、粉末

对静电喷涂用塑料粉末的要求如下。

①粒度。一般为 180 目,其粒度分布最好如表 8-4-3 所示。

表 8-4-3 静电喷涂粉末粒度分布

筛子目数/目	400	240	180	170
通过百分比/%	40~50	70~85	95~99	100

②极化性。所用粉末应是极化的或易于极化的,即尽量选用介电常数较高的材料。虽极化时需要较高的电压,但不易失去电荷。一般高分子聚合物电阻率较高,绝大部分易带电且可保持一定量的电荷,适宜静电喷涂。

③流动性。粉末流动性好,不仅易于送粉,还有利于工件边角的覆盖、涂层的平整性等。

④附着力。涂层应与基体有良好的附着性。有些粉末,如聚四氟乙烯,因其表面能低,与基体附着力小,不宜静电喷涂。

⑤耐蚀性、力学性能、耐候性、光泽性均要求良好。

常用静电喷涂用塑粉见表 8-4-4。

表 8-4-4 常用静电喷涂用塑粉

粉末品种	特 点
环 氧	优点 附着力强,力学性能好,耐蚀性好,工艺易控制 缺点 耐候性差
环氧聚酯	性能介于环氧与聚酯之间,价格便宜,耐候性提高

粉末品种	特 点
聚 酯	优点 耐候性好,力学性能、光泽度、流平性均好 缺点 耐蚀性不如环氧
丙烯酸	优点 耐光、耐候性、耐热性均好,光泽度高,颜色浅 缺点 耐冲击性差
聚氨酯	耐候性、光泽度、耐蚀性均好

六、应用

1. 家电。各种洗衣机、空调、电冰箱、电风扇、铝制品等。
2. 轻工及仪表。摩托车、复印机、各种仪器等。
3. 建筑五金、石油化工、钢门窗、防盗门、液化气钢瓶、各种管道等。
4. 其他。家具、桌椅、货架、电动工具、电焊机等。

七、应用实例

(一) 钢管内外壁喷塑处理。

① 表面预处理 喷砂。有关参数如下。

砂子 天然石英砂 20~40 目；

喷砂速度 :10~12m²/h,消耗砂量 :10~14kg/min；

喷嘴 : ϕ 7.0mm 工业陶瓷喷嘴。

② 静电喷涂(原石油部某单位生产线)。有关参数如下。

粉末 环氧；

预热 210~230℃；

喷涂钢管 : ϕ 114~219mm,长度 7.3m；

涂层厚度 :内涂层 200~350 μ m,外涂层 300~400 μ m；

电压 50kV；

消耗粉量 390g/m²；

固化温度及时间 (180 \pm 10)℃,20min；

供粉量 :内喷枪 240~500g/min,

外喷枪 400~600g/min；

钢管转动速度 31rad/min；

平车(喷枪)行走速度 0.8~1.2m/min；

生产能力 喷涂 $\phi 159\text{mm}$ 管 200m/班 600m/天。

③检查。外觀光滑,无凹陷,电火花检测,无针孔。

(二)液化气钢瓶喷塑处理。

①表面预处理 抛丸处理。有关参数如下。

钢丸直径 : $\phi 0.8 \sim 2.5\text{mm}$;离心式抛丸机。

②静电喷涂 ,有关参数如下。

粉末 :环氧、环氧 - 聚酯 ;

电压 :70 ~ 90kV ;

供粉量 :150 ~ 250g/min ;

喷距 :15 ~ 30cm ;

工件自转速度 2 ~ 3rad/min ;

工件前进速度 0.60 ~ 0.80m/min ;

固化温度及时间 (180 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ (30 ± 5)min。

第九篇

热喷涂新工艺、新技术

第一章 热喷涂工艺的现状和发展

第一节 概 述

高新技术的飞速发展,对提高金属材料的性能,拓宽它的功能,延长仪器设备中零部件的使用寿命提出了强烈的要求,而当前又面临高性能结构材料成本逐年上升的问题。为同时解决这两个方面的问题,近年来表面工程发展很快,尤其是热喷涂技术获得了巨大的进展。

所谓热喷涂技术,就是为了改善基体材料的性质,利用某种热源把喷涂材料熔融,并喷向基体材料的表面而形成各种涂层的一种技术。

目前,热喷涂出现了奇迹般的增长,主要的原因之一是在设备上生产涂层的能力有很大增强。这是因为在很大程度上普遍采用了质量流燃气控制和计量仪表,喷涂设备日趋精良、高级,等离子喷涂和高速火焰喷涂设备已应用的缘故。另外,喷涂材料质量和检测手段的改善,喷涂方法的通用化和高产额化也推动了热喷涂工艺的发展。

由于喷涂材料的品种、热源温度和粉粒速度有了可供选择的回旋余地,同时,也由于高速、高功率直流等离子体的引入,因此,就能够从低成本获得质量极高的热喷涂层。最近,热喷涂工艺的应用已扩展到包括飞机燃气涡轮发动机在内的三十多个工业部门。例如,采用高速氧燃料法已能提供质地最好的碳化钨涂层,采用控制气氛的电弧喷涂法在金属基体上能获得高质量、无气孔的镍基超合金、钛和钽的涂层、化工容器的衬底及高电导率的涂层等。

采用热喷涂技术,可以使基体材料在耐磨性、耐蚀性、耐热性和绝缘性等各方面的性能得到改善。目前,包括航空、航天、原子能设备、电子等尖端技术在内的几乎所有领域内,热喷涂技术部得到了广泛的应用,并取得了良好的经济效益。热喷涂成为金属表面科学领域中一个十分活跃的学科。

第二节 热喷涂工艺的特点

各种机械设备、仪器仪表和金属构件的表面,在生产、储运和使用过程中,或者受到大气(包括工业大气和海洋性大气)、化学介质、药品及海水等的腐蚀;或者因遭受高温而发生氧化;或者因部件的相对运动、接触各种磨料及介质冲刷而产生磨损;或者因接触高温金属熔体、熔融玻璃等而发生浸蚀等等。所有这些外界因素,单独地或综合的作用于工业零部件的表面,都会使表面首先发生破坏,导致工业产品在远未达到设计所规定的性能和使用寿命时,就过早地破坏或失效。

再者,随着现代化工业的发展,各个工业部门越来越多的要求机械设备能在高参数(如高温、高压、高速、高度自动化)和恶劣的工况条件下(如严重的磨损和腐蚀等)长期稳定运转,因此,就需要提高材料表面的耐腐蚀性、耐磨性及耐热性等性能。用高级合金材料制造整体设备及零件以达到表面防护和表面强化的目的,显然是很不经济的,有时甚至是不可能的,所以,研究和发展材料的表面处理技术就具有重大的技术经济意义。

热喷涂技术作为一种新的表面防护和表面强化工艺,在近十多年的时间里得到了高速发展,热喷涂技术由早期制备一般的防护性涂层发展到制备各种功能性涂层,由产品的维修发展到大批量的产品制造,由单一涂层发展到包括产品失效分析、表面预处理、喷涂材料和设备的选择、涂层系统设计和涂层后加工在内的热喷涂系统工程,而且这种转变是由使用条件最苛刻和要求最严格的宇航工业开始,然后迅速向民用工业部门扩展开来。

热喷涂工艺具有如下特点:

(1)可以在各种材料上喷涂涂层,如在金属、陶瓷、玻璃、木材、塑料、石膏、布和纸等材料的表面均能进行喷涂;

(2)可喷涂的材料极为广泛,几乎包括所有的固态工程材料,如各种金属、陶瓷、塑料、金属、非金属矿物及这些材料组合成的复合粉末材料等;

(3)采用复合涂层等工艺,可以将性能截然不同的两种以上的材料制成具有优异综合性能的涂层,如耐蚀、耐磨减摩、耐热绝热、抗氧化、导电、绝缘、密封、节能、辐射及防辐射以及其它特殊功能的涂层;

(4)一般不受被喷涂工件尺寸的限制和施工场所的限制,既可以对大型构件表面进行大面积喷涂,也可以在指定的局部表面进行喷涂,既可以在工厂室内施工,也可以在户外现场施工,十分灵活;

(5)喷涂层厚度可以控制,从几十微米到几个毫米,耗用的材料少,因而花钱少,收效大;

(6)喷涂操作的程序较少,喷涂施工时间短、效率高,比较经济、易于推广;

(7)在热喷涂过程中,基体材料的受热程度可以控制,等离子喷涂时,基体材料的温度不会超过 200°C ,因此,基体的变形很小,对基体材料的组织几乎没有影响;

(8)喷涂层的耐磨性很高,它的硬度可以根据所使用的材料类型调整到比较高的范围;

在现代工业中,热喷涂技术正逐渐发展成为象铸、锻、焊和热处理那样独立的材料加工工艺,成为工业部门节约贵金属材,节约能源,提高产品质量,延长产品使用寿命,降低成本,提高工效的重要工艺手段。热喷涂在产品制造和废旧品的维修上,也得到了越来越多的应用,取得了显著的经济效果。

第三节 热喷涂方法的种类及其技术

热喷涂是将喷涂材料加热熔化并雾化,然后高速喷射到基材表面,形成具有足够粘着强度的所需涂层的工艺,整个过程除与设备类型有关外,还涉及喷涂材料、热源和喷射速度。喷涂材料包括金属、陶瓷和塑料等。热源主要有氧燃料火焰、直流电弧等离子弧和激光等几种。粉粒的速度决定着热喷涂层的密度,粉粒速度越快,涂层越致密。基于这些因素,大体上可以把热喷涂方法分为火焰喷涂法、爆炸喷涂法、超音速喷涂法,电弧喷涂法等离子喷涂法和激光喷涂法等。

一、火焰喷涂法

火焰喷涂是最早的一种喷涂方法,它利用氧和可燃性气体的燃烧火焰,把焊丝、焊棒

或粉末状的喷涂材料加热,使其在熔融或接近熔融的状态下喷向基体材料表面而形成涂层。火焰喷涂具有设备简单,工艺成熟,操作灵活,投资少,见效快等优点。采用火焰喷涂法技术,可以制备各种纯金属、合金、陶瓷及塑料等涂层,是国内目前最常用的喷涂方法之一。

火焰喷涂法依喷涂材料的外形又分为熔丝法、熔棒法和粉末法三种类型。熔丝法应用能够形成丝材的各种金属和合金作为喷涂材料。熔棒法以陶瓷(氧化铝、氧化铬等)制成棒状作为喷涂材料,而那些不易制成丝材(铝锌合金、自熔合金等)的合金粉和低熔点的陶瓷粉,则以采用粉末法为宜。

美国为了满足航天工业的需求,研制了陶瓷棒料火焰喷涂枪,这种喷涂枪能喷涂熔点在 1650°C (Cr_2O_3)到 2480°C (ZrO_2)之间的所有陶瓷,这种方法的优点是喷涂粒子处于完全熔融状,因而涂层致密,粘着强度高。另外,塑料喷涂是火焰喷涂技术中的新应用领域,由于尼龙塑料的熔点较低,因此,该涂层以前是采用静电方法制备的。由于静电制备需装入到炉内加工,从而限制了加工工件的尺寸。采用氧乙炔火焰喷涂后,就避免了工件尺寸受到限制这一缺点,其设备也十分简单,只要把金属喷枪稍加改装,就可以成为尼龙塑料的专用喷枪。目前,在喷涂设备上还发现了既可以喷涂金属、合金粉末,又可以喷涂陶瓷材料,还可以喷涂尼龙塑料的新型多功能喷枪。

二、爆炸喷涂法

爆炸喷涂法是一项技术难度较大,工艺性能较强的新技术,它利用氧和可燃性气体(乙炔等)的混合气体,经点火后在喷枪中形成爆炸高温(温度在 3300°C 以上),加热喷涂材料(微细粉末),并利用爆炸波产生的高压,把喷涂材料高速地喷向基体表面而形成涂层。颗粒速度大,是爆炸喷涂区别于火焰喷涂的主要特点。它的速度超过音速10倍,并产生冲击波。它使涂层更加致密,气孔率更低,从而得到了结合强度大、硬度高,抗磨损能力强的涂层。例如,W₂C系列(85WC+15Co)的涂层,用爆炸喷涂法,其粘着强度达 $17.5\text{kg}/\text{mm}^2$,硬度为HV1050,气孔率小于0.5%,而常规的喷涂工艺气孔率在3%左右。

爆炸喷涂的设备和工艺是美国发明的专利,在国外广泛地应用于航空技术上,在波音707、747等新型飞机上,都安装有爆炸喷涂涂层的部件。与常规涂层相比较,有爆炸喷涂涂层的工件,其使用寿命提高3倍以上。

近几年还出现了焊丝爆炸喷涂技术。焊丝爆炸喷涂是给喷涂丝材通入由充电的电容器产生的 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的冲击大电流,使丝材在 10^{-5}s 的瞬间从熔融状态加热至接近沸点,并连续切成如焊丝直径那样大小的颗粒,再连续地放电,在颗粒间产生爆炸火花,进

一步使颗粒减小至数微米的程度,同时以约 500m/s 的速度喷向基体表面而形成涂层。

焊丝爆炸喷涂的主要特征是 (1) 因为是给喷涂丝材通入高密度的电能,所以任何高熔点的金属、合金或导电性金属陶瓷类材料,都可以很方便地在大气中进行喷涂。(2) 由于喷涂过程是在丝材自身的爆炸气体中结束的,因而受保护气氛的影响较小。(3) 喷涂颗粒因爆炸而微细化,并高速地飞散,由此形成的涂层气孔率低,与母材结合的强度大。(4) 喷涂设备极小。

焊丝爆炸喷涂形成的涂层有很好的耐热冲击性能,适用于制作原子能反应炉用的材料。

三、超音速火焰喷涂法

超音速火焰喷涂又叫高速氧燃料喷涂,是本世纪 80 年代才出现的一种高能喷涂方法。它采用燃料气和氧气在混合室内混合后送入燃烧室中,将燃烧室内压力调到 $276.0 \sim 620.0\text{kPa}$ 后,使气体燃烧。为防止氧化,用氮气经喷枪中心孔把粉末送入燃烧室。在喷嘴出口处,能得到大约 4 倍于音速的火焰,火焰温度达 2760°C 。

超音速热喷涂的开发是近年来继等离子喷涂之后,热喷涂工业最富有创造性的进展,超音速喷涂最初应用于航空航天领域,而今已有 70% 应用到其它领域。喷涂的涂层由开始的碳化钨涂层发展到能为各工业部门提供数百种耐磨损、抗腐蚀和使零件复原并能调整零件间隙的不同涂层。

虽然可喷涂的材料种类很多,但超音速喷涂更适用于喷涂碳化物涂层,特别是碳化铬和碳化钨涂层,这方面的进展已达到爆炸喷涂的水平。例如,1985 年,美国对用超音速喷涂的碳化钨层的孔隙率、硬度、耐磨性能、粘结强度和显微组织进行了评估,认为超音速喷涂法喷涂涂层的性质与爆炸喷涂不相上下。

在非碳化物涂层方面,超音速喷涂显著的改善了铜-镍-钼和铝-聚酯涂层的性能,例如,Cu-Ni-In 喷涂涂层可用于燃气涡轮发动机叶片和叶轮上防止擦蚀,采用超音速喷涂法可降低涂层的成本,提高涂层效率,改善涂层的性能。在喷涂铝-聚酯涂层时,由于超音速喷涂法的火焰温度较低(2800°C),因此,就能减少聚酯的蒸发,消除了对原料粉的富集,使扮的成本降低 20%。

四、电弧喷涂法

电弧喷涂是在两根焊丝状的金属材料之间产生电弧,因电弧产生的热使金属焊丝逐步熔化,熔化部分被压缩空气气流喷向基体表面而形成涂层。电弧喷涂设备与火焰喷涂设备相似,具有成本低,一次性投资少等优点,使用也方便。但喷涂材料必须是导电的焊

丝,因此,只能使用金属,从而对陶瓷材料就难于进行喷涂,限制了电弧喷涂应用范围的扩大。

为了提高电弧喷涂涂层的性能,国外对其设备和工艺进行改进,例如,将甲烷(CH_4)等加入到压缩空气中作为雾化气体,以降低涂层的氧含量。日本还将传统的圆形喷丝改成方形,以改善喷涂速率,提高了涂层的结合强度。

在电弧喷涂中,近年来出现了一种称之为“低压电弧喷涂”的技术,是将两根金属丝顶端的熔融区限制在一个小的“喷嘴室”内,该喷嘴室的压力维持在稍高于低压容器的压力范围,就能稳定弧的条件,并达到良好的雾化程度,这是一种很有前途的工艺,在国外已引起了广泛的注意。

目前,电弧喷涂已经从一种粗糙的高喷涂率的技术演化为能以低成本生长具有高质量涂层的较为精密手段。电弧法既能保证喷涂材料完全熔化且对基体的加热程度最低,又能够得到较厚的涂层,特别是控制气氛的电弧喷涂法能够获得优质无孔洞的镍基超合金、钛和钽等耐蚀性和高电导率涂层。

五、等离子喷涂法

等离子喷涂技术是继火焰喷涂、电弧喷涂之后大力发展起来的喷涂新技术,近几年在我国发展较快,应用也已相当普遍。

等离子喷涂是采用等离子喷枪产生的等离子喷流,把数微米至数十微米的金属陶瓷等单一或者混合粉末加热和加速,在熔融或接近熔融的状态下喷向母体材料的表面而形成涂层。有以 Ar 、 He 、 N_2 、 H_2 等气体作为工作气体的气体等离子喷涂,还有把水分解成氧、氢而作为工作气体的平均等离子喷涂。

等离子弧产生的温度可达 16000°C ,喷流速度达 $300\sim 400\text{m/s}$,因而可喷制各种高熔点、耐磨、耐热的涂层。该涂层具有较高的结合强度,涂层特性好,尺寸也容易控制,尤其适合陶瓷材料的喷涂。国内外已有数百种材料用等离子进行喷涂,所得的涂层具有抗蚀、抗氧化、耐磨损擦伤,助滑、助粘结、防辐射和绝热等功能。

等离子喷涂是热喷涂工艺中最万能的工艺,这是因为其工艺温度最高,喷涂过程可以在不同的气氛和不同的压力下实现,目前已发展到空气、低压(或真空)、高压、惰性气体以及水下环境的应用,对环境的适应能力强是等离子喷涂的最大优点之等离子喷涂法主要有大功率等离子喷涂,低压(或真空)等离子喷涂和水稳等离子喷涂方法,下面进行简要介绍。

(一)大功率等离子喷涂法

等离子喷涂技术中的一个引人注目的地方就是设备的大容量化,高输出功率化,如

在气体等离子喷涂中,输出功率已经从 40kW 增加到了 80kW,这种装置产生的等离子体的流速。在 10^5 Pa 压力下的气氛中是音速的 2 倍,在 7×10^3 Pa 气压的气氛小为音速的 3 倍,在真空或负压容器中还会更高。以 2~3 倍超音速进行转移弧等离子喷涂时,金属和陶瓷粒子在母材上基本处于完全熔融状态,涂层密度可以达到理论密度的 96%~99%,因此,涂层的粘着强度较高和气孔率较低。

(二) 低压(真空)等离子喷涂法

低压等离子喷涂技术又称为真空等离子喷涂,是在气氛可控的 $4 \sim 40$ kPa 的密封室内进行喷涂的技术。引入喷枪内的气体经等离子化后,因为是在低压气氛中边膨胀体积,边喷出的,因此,喷流速度是超高速的。

低压(真空)等离子喷涂技术适用于对氧化高度敏感的材料,如难熔金属或难熔硬质材料。这种系统的喷涂室压力很低。粉粒与周围气体相互作用的几率很小,故能形成低孔隙涂层。另外,该法可在喷涂前利用转移弧净化和预热基材表面,使涂层对基材有更好的结合力。

将真空与惰性气体相结合能得到一种控制气氛等离子喷涂工艺。由于等离子喷涂是在无氧的低压室内进行,故允许涂层/基材保持高温,从而出现界面扩散,形成真正的冶金结合。

这种室内喷涂法能产生具有广泛用途的特殊涂层性质,例如,喷涂难熔氧化物可获得 100% 致密的和结合完善的涂层,将高温合金加到这种氧化物内,可生产出具有独特的高温耐磨性能好的复合涂层。

低压(真空)等离子喷涂的优点是:

- (1) 在低压(真空)中可以对工件进行高温预热,这有利于提高涂层的致密度和粘着强度,减少气孔率;
- (2) 等离子体的速度快,高温区域广;
- (3) 因为没有大气污染,可进行活性金属的喷涂,尤其是喷涂 Al、Mg、Ti、Ta、Zr 等容易氧化的材料更为有效;
- (4) 涂层与原料粉末之间的成分变化小,厚度波动小,喷涂效率高;
- (5) 能够使形成等离子的气体与喷涂粉末产生反应,从而形成含特殊化合物的涂层等。

(三) 水稳等离子喷涂法

水稳等离子喷涂法是一种高功率或高速等离子喷涂的方法,与其它等离子装置相比,水稳等离子喷涂工作介质不是气而是水。喷枪内通入高压水流,并在枪筒内壁形成涡流,这时,在枪体后部的阴极和枪体前部的旋转阳极间产生直流电弧,使枪筒内壁表面

的一部分蒸发、分解,变成等离子态,产生连续的等离子弧。由于旋转涡流水的聚束作用,其能量密度提高,燃烧稳定。水稳等离子喷涂有以下主要优点:

(1)冲破了高速火焰喷涂只用于低熔点材料及合金的限制,可喷涂高熔点材料,特别是氧化物陶瓷;

(2)喷涂效率非常高,喷涂能力最大为 50kg/h,厚度可达到 20mm;

(3)粒度分散性较大的粉末可以喷涂;

(4)输出功率大,30000℃的超高温会使高熔点陶瓷粒子完全熔融,因而涂层粘着强度是气体等离子涂层的 2~3 倍,并且涂层致密度、硬度、耐磨性和耐冲击强度等也有很大提高;

(5)只需水和压缩空气,比其它喷涂法经济。

六、激光喷涂法

激光束容易形成高能密度,并且也容易控制,因此可以用作喷涂热源。激光喷涂是近几年才出现的一种喷涂新工艺,1988年,日本对激光喷涂法进行了基础性研究和实验,证明以高能密度的激光束作为热源,可适用于喷涂工艺。在实验中,使用了最大输出功率为 5kW 的 CO₂ 激光发生器为喷涂用热源,做了纯 Ti 焊丝的激光喷涂实验。

激光喷涂的原理是把焊丝顶端(或粉末)用高能密度的激光束加热,熔融、再用喷出的高压气体使熔融部分粒子化,并喷向母材表面而形成涂层。激光喷涂在采用焊丝作为喷涂材料时,最重要的条件就是使熔融丝材微细化并均匀地喷飞。这就需要分别调节并平衡激光输出功率,焊丝送给速度。高压气体的种类和压力等各项条件。

激光喷涂可采用 Ar、N₂ 或 O₂ 作为高压气体,利用金属与气体的反应,可得到纯金属涂层或氮化物、氧化物一类的陶瓷涂层。涂层的气孔率即使在采用焊丝制备时,也比用等离子法喷涂粉末时制备涂层气孔率低。

第四节 热喷涂涂层材料

热喷涂成功的关键是对材料的控制。目前,在实际应用中已实现工业化生产的喷涂材料大部分是金属和陶瓷,主要使用的形式是喷涂粉,喷涂丝、喷涂棒和喷涂带。其中,喷涂粉占喷涂材料总用量的 70% 以上。

一、金属与合金涂层

热喷涂的金属与合金主要用于抗磨和防蚀,包括在水溶液中的潮湿腐蚀和在气体中的干腐蚀。在较低温度下,用于抗潮湿、腐蚀的钛、锆、铬、钼、钨、钒、铌、钽等对氧敏感的金属涂层,必须采用真空等离子喷涂。除纯金属涂层外,大多数热喷涂合金层是以镍、钴和铁为基的合金体系。为防止飞机发动机受到干蚀和热气体腐蚀,MCrAlY涂层(M为Ni、Co或Fe)引起了广泛的注意,这种涂层表面能形成极薄的氧化膜,氧化膜主要由 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 组成,很致密,能起到保护涂层和防止基材被进一步侵蚀的作用。真空等离子喷涂的MCrAlY耐蚀涂层是当前工作性能最好的涂层,广泛应用于燃气轮机和飞机的高温耐蚀涂层,这类涂层对氧含量有严格要求。美国航天局指出,MCrAlY涂层也可应用到柴油机发动机上,在活塞上涂以1.5mm厚的CoCrAlY隔热层,经200h的静态和循环发动机试验表明,涂层没有明显的损伤,耐腐蚀性更强。目前,MCrAlY涂层展示了极好的应用前景,正在朝着适应多种应用领域的方向发展。另外CoNiCrAlY涂层经脉冲化后,能在750~850℃的高温表现出优异的抗蚀性能。英国最近已制备成功Co-18Cr-8Al-0.5y和Co-23Ni-30Cr-3Al-0.5y等热喷涂涂层,这些涂层都是用氩气覆盖等离子喷涂法沉积的。

把碳、硅或硼加到镍、钴或铁基合金中,形成硬质相,所获得的涂层可用作耐磨和防腐。硬质合金涂层主要的用途是耐磨,其中最重要的体系是WC-Co。除单项体系外,由于粉末工艺的新发展,更复杂的多项体系已受到多方面的重视。金属间化合物,它是有序结构,化学键极强,在高温下机械强度和抗氧化能力优异,例如镍-铝、钛-铝等,可用于比一般合金的使用温度还高的场合,这类热喷涂层将来可代替超级合金应用于航空和航天领域。

二、陶瓷涂层

除了 Si_3N_4 和BN分别在1830~1990℃分解和在3000℃蒸发外,所有加热熔化而不分解的高熔点陶瓷都可以进行喷涂,主要的陶瓷喷涂材料有:

- (1)氧化物: Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_3 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、BeO;
- (2)碳化物: WC、 Cr_2C_2 、TaC、TiC、ZrC、 B_4C 等;
- (3)硼化物: TiB_2 、 ZrB_2 、 MoB_2 、 CrB_2 等;
- (4)氮化物: TiN、ZrN等。

陶瓷涂层的抗蚀性能优异,硬度高,热稳定性好,因此在热喷涂工艺中极为重要。陶

瓷涂层脆性问题可以通过加入其它相而减轻,最常用的方法就是渗入 Al_2O_3 和 TiO_2 ,加入 TiO_2 能使韧性提高,但硬度略有下降。碳化物、氮化物、硅化物、硼化物等其它陶瓷材料在喷涂期间有的会出现部分分解和氧化,这种趋向在保护性气氛中进行喷涂(如惰性气体喷涂或真空等离子喷涂)就能加以抑制。

在氧化物陶瓷喷涂中, $\text{ZrO} \cdot 7\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2 \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3$ 等锆基陶瓷涂层已形成较大的应用规模,它们主要用作航空发动机等的隔热涂层。喷涂高性能镍合金涡轮叶片,须采用真空等离子喷涂法,使用的等离子气体为 80% Ar 和 20% He,用纯氢气作为粉粒的载气,从系统中完全排除氧,保持压力为 $(2.6 \sim 7.8) \times 10^{-3}$ MPa,叶片被预热到 $815 \sim 1927^\circ\text{C}$,调节等离子枪的功率到 80 ~ 90kW,所得的涂层粘结力强,密度高和孔隙少,为了降低涂层的热导率,目前,正在调整 NiCrAlY(内层)/ $\text{ZrO}_2 \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3$ (外层)的成份比例,把 $\text{ZrO}_2 \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3$ 从 30% 增至 70%。

第五节 热喷涂涂层的性能

随着热喷涂涂层性能的不断提高,以及越来越多的新材料出现,使喷涂技术的应用领域也在一直不断地扩大起来,并且与人类自身也有着越来越密切的直接联系。目前,热喷涂涂层已广泛地应用于航空、航天、冶金、石油、化工、造船、桥梁、机械、电子等许多领域。

一、耐腐蚀涂层

钢铁制造的机械产品,采用热喷涂涂层作为抗腐蚀保护涂层按其防腐蚀机理,大致可以分为三类(1)用涂层把腐蚀介质与钢铁基体隔离开来,如在钢铁表面喷涂各种塑料涂层和某些密封处理的陶瓷涂层(2)喷涂材料中的金属或合金能与介质气氛中的氧或含氧气体发生化学反应,生成致密的氧化物钝化膜,这种氧化膜致密坚韧、化学稳定性好、能对钢铁基体起到很好的“屏蔽”作用,如喷铝和喷不锈钢型铁基自熔性合金等(3)涂层材料对钢铁基体的电化学保护作用。如喷锌就是钢铁基体抗大气腐蚀的常用涂层,因为锌的电极电位比铁低,因此,当锌被喷涂在正电性较强的钢铁表面上,在有电解质存在的情况下,锌涂层成为阳极,失去电子而优先腐蚀,而钢铁基体成为阴极,受到锌涂层的“阳极保护”。在机械产品上应用这些原理制备防腐蚀的热喷涂层,取得了显著的效

果。

二、耐磨及减摩润滑涂层

零部件表面的摩擦磨损,如磨料磨损、粘着磨损、腐蚀磨损、疲劳磨损、微动磨损、热磨损等,往往是导致工业产品过早地破坏和失效的主要原因。

采用热喷涂技术制备各种耐磨及减摩润滑涂层,具有许多独特的优点(1)可以采用各种硬度极高、耐磨性极好的氧化物、碳化物、硼化物等制备各种耐磨涂层,这是用常规冶金方法难以实现甚至是无法实现的(2)不受常规冶金轧制成材过程的限制,可以配制高合金量的表面硬化合金,制成在强韧基体上弥散分布耐磨硬质相的涂层,获得很理想的耐磨料磨损涂层(2)可以喷涂具有低摩擦加强润滑作用的涂层。因此,热喷涂技术在工业产品的耐磨及减摩润滑方面得到了最广泛的应用,成效也最显著。

(一)抗粘着磨损涂层

粘着磨损是金属与金属表面接触发生相对运动时,由于分子接触而形成的分子间吸引力和摩擦热产生的热焊,在剪切应力的应用下,使表面产生擦伤、划痕、沟槽以及撕裂等磨损破坏现象。这种磨损是各种机械运动部件表面破坏的主要形式,特别是在润滑条件不好的边界条件下尤为严重。采用热喷涂技术在金属表面喷涂抗粘着磨损涂层和减摩润滑涂层,可以提高金属表面抗摩擦磨损性能,延长工业产品的使用寿命和精度保持期限。

(二)磨料磨损涂层

遭受各种矿物、岩石、泥沙等介质磨损的机械设备,如各种破碎机、泥浆泵、农用机械和工程机械等,往往因严重磨料磨损而受到破坏。虽然采用耐磨损的锰钢制造磨损部件,其使用寿命也不长,采用热喷涂工艺特别是喷焊涂层,可以大幅度提高机械零部件抗磨料磨损的能力,延长使用寿命。

(三)耐热磨损涂层

精密锻造的模具,各种热作模具,高速热锻及热挤压模具,热轧无缝钢管顶头,压铸模具以及粉末冶金模具等。在使用过程中,与赤热的钢材(一般为 $850 \sim 1050^{\circ}\text{C}$)接触,模具遭受高温磨损,挤压、冲击高温氧化和冷热疲劳的作用,工作条件极为恶劣,因此,使用寿命一般较低。而其正常报废形式主要是工作部位的热磨损。

采用热喷涂工艺,在模具工作表面喷涂具有抗高温磨损特性的表面强化涂层。实践表明,这是提高热作模具寿命的一个新途径。而且破坏的模具可以修复后重新使用。

三、耐高温涂层

耐高温涂层包括抗高温氧化、抗高温燃气腐蚀及抗熔融金属和熔融玻璃浸蚀等,这类涂层一般熔点高,在高温下化学稳定性强,涂层致密,高温使用时具有足够的强度和硬度等。这类涂层除了用于航空发动机、火箭等宇航部门之外,在机械工业中也有广泛的应用,如燃气轮机、内燃机、锅炉、烟道风机、热处理炉罐、热电偶套管、高炉风口等。

四、远红外辐射涂层

远红外加热技术是一种先进的节能技术。某些非金属氧化物具有高的热辐射率,在受热时能够辐射出远红外波,这种波的能量极易被高分子有机物(如油漆)、水、空气等物质的分子吸收而产生共振现象,引起分子、原子的剧烈振动和转动而发生内热,从而加速了干燥过程。采用等离子喷涂工艺,在加热元件上喷涂远红外涂层,这种涂层具有以下优点:

- (1)不必掺入任何粘合剂,有利于提高涂层的辐射强度;
- (2)涂层与基体结合牢固,在加热元件连续工作时不会产生剥落,使用寿命长;
- (3)涂层的多孔性和微粒层叠结构,使涂层的热辐射面积增大,用等离子喷涂工艺制造的远红外加热元件,用于食品烘烤等加热过程,可缩短烘烤时间,增加产量,提高质量,一般节电效率均在 25% ~ 40% 左右。

第六节 热喷涂技术的应用

热喷涂技术是一门新的表面强化和表面防护技术,在国内外发展十分迅速,其重要性在于能够喷涂各种金属及合金、陶瓷和金属陶瓷、塑料、非金属矿等大多数工程材料,能制备各种耐磨、减摩、耐蚀、耐高温、抗氧化、绝热绝缘、导电、辐射、防辐射、抗干扰和能量转换等各种功能涂层,施工灵活,适应性强,应用面广,经济效益突出。尤其在现代航天技术和航天工业中的杰出贡献,热喷涂技术已引起了人们的高度重视,并迅速向各民用部门转移,得到了相当广泛的应用,正在发展成为各种工业产品制造和设备维修的基础工艺。热喷涂对提高产品质量,延长产品的使用寿命,改革产品结构,节约能源,节约贵金属材料,提高工效,降低成本等都有重要的作用。

一、在航空航天工业的应用

喷涂发动机元件不论是在制造新型发动机还是在维修改装过程中,都要进行热喷涂,以期解决磨损、风蚀、热保护和间隙调整的问题,美国航天飞机计划要求在超音速飞行和高温环境中解决能抗高温氧化的金属间化合物元件及其它高温材料等问题,这就推动了热喷涂技术的应用发展。

另外,在航空发动机上已大量采用热喷涂涂层,例如燃烧室内衬和热气体冲击的部位等。有的新型发动机有 1000 ~ 3000 个部位采用了热喷涂技术。

二、在机械工业的应用

机床导轨是整个机床的装配基础,机床导轨的耐磨性及尺寸精度是影响机床的使用寿命和精度保持性的重要因素之一。机床导轨系由铸铁制造,其硬度和耐磨性都较低,因此,在机床修理工作量中,导轨修理约占 50% ~ 90%。采用等离子喷涂技术,不仅可以有效地修复导轨局部磨损的部位,而且可以大大提高导轨的耐磨性,延长机床的大修周期。

在冷拔无缝钢管时,内模与钢管管壁强烈摩擦和挤压,使内模产生了粘着磨损,原用 45 钢渗碳淬火再镀铬后使用,一般只能拉拔 20 ~ 40 根钢管,寿命很低。采用氧 - 乙炔火焰喷涂工艺,在 45 钢内模基体表面喷涂镍基合金耐磨涂层,这种模具可以拉拔无缝钢管 250 根左右,平均寿命提高 5 ~ 6 倍。

三、在模具工业上的应用

玻璃模具通常采用灰口铸铁制造,灰口铸铁硬度低,且在高温下硬度更低。在制造玻璃和玻璃器皿时,受到熔融玻璃的浸蚀挤压磨损和热疲劳的作用而损坏。采用火焰喷涂工艺,在铸铁玻璃模具上喷涂一层镍基合金涂层,模具的一次性使用寿命提高 5 倍。

为了提高热作模具的抗高温磨损和高温氧化的性能,采用等离子喷涂工艺,喷涂耐热、耐磨的钴基合金涂层,然后进行固溶和时效处理,经试验表明,模具使用寿命提高 2 ~ 5 倍,节约了大量的热作模具钢(3Cr₂W₈)。

四、在石油工业上的应用

在油田开采过程中,为了摸清深部地层的地质状况,取芯钻头是关键工具。在地质复杂、岩层坚硬的深井中,使用人造金刚石钻头,钻探到一定深度时,由于基体磨损,导

致金刚石颗粒脱落,使钻头无法继续钻进。用等离子喷涂工艺,在取芯钻头土喷涂镍包铝和钴包碳化钨复合镀层,既增强人造金刚石颗粒在钻头上的固接力,又提高了钻头基体的抗磨性能,使金刚石颗粒更有效地发挥作用。热喷涂后的钻头成功地从 2700m 以下的复杂地层中取出了岩芯。

油田油井和天然气井的井口装置,采用新型的平板式闸阀开启和关闭,闸阀的关键部件阀板,只承受 10^8 Pa 压力,遭受硫化氢气体腐蚀和启闭过程中的磨损。采用火焰喷涂工艺,在平板闸阀的阀板上喷涂镍基自熔性合金涂层,其硬度达 HRC58,闸阀具有优良的抗硫化氢气体的腐蚀能力。

五、在交通运输中的运用

汽车发动机用的汽油,含有四乙基铅和溴化铅等防爆剂,其燃烧室的温度达 800°C 左右。燃烧产物中含有氧化铅、 CO_2 和 SO_2 腐蚀气体,对排气阀密封面产生高温腐蚀,而排气阀的高速启闭,对密封面产生高温磨损,从而导致密封面漏气,降低发动机效率和功率。用等离子喷涂法在排气阀密封面上喷涂镍基和钴基自熔性合金涂层,这两种合金涂层,具有较高的高温硬度,其抗氧化铅高温腐蚀的能力极高,这就提高了排气阀密封面的密封性。

铁路钢轨在使用过程中,特别钢轨的接头部位,由于车轮往覆频繁的冲击、擦伤打滑、磨耗而出现凹坑,形成疲劳磨损,严重地影响钢轨的使用寿命和行车安全,影响铁路运输的正常进行。采用氧-乙炔火焰喷涂工艺,在钢轨磨损处喷涂铁基自熔性合金抗表面疲劳磨损涂层,通过两百万次的疲劳试验后,涂层表面未出现裂纹,这说明涂层具有优良的抗表面疲劳磨损性能,成本也比较便宜。

六、在医学上的应用

在区疗行业中,出现了用喷涂工艺制造人工假牙的研究,即在实心的 Ti 母材上,用等离子喷涂法喷上 Al、Ni-Cr、Ni-Cr-Al 等涂层,制成人造假牙,装进入体的口腔内,从实验结果来看,喷涂法制作的人工假牙,在恢复咀嚼、发音等功能的同时,既保持了周围组织的健康,也带来了美观。

喷涂法制造假牙的优点主要是涂层表面呈多孔结构,因而扩大了与齿槽骨的接触面积,增加了固定度。涂层表面也比实心体的表面具有更强的活性,同时造价又便宜,形状也简单,并且安装方便。

第七节 热喷涂技术的发展方向

一、热喷涂工艺

紧紧围绕提高涂层质量,主要是提高涂层的结合强度和致密度,开发多种热喷涂新设备和新材料,是所有表面热喷涂工艺的首要要求。

二、热喷涂系统工程

国外把热喷涂技术作为一个系统工程来研究,从工业产品的失效分析,表面预处理对涂层性能的影响,各种热喷涂材料及工艺的合理选择,热喷涂施工的规范,到涂层的加工和后处理等,进行系统的分析和设计,并对不同涂层的耐磨、耐蚀和耐热等性能进行实验和积累以及现场使用数据作为技术指南等。

三、热喷涂技术的理论研究

热喷涂技术是一项适用性很强的基础工艺,但是由于它是涉及高温、高速、非均匀性等多参数影响的高温动态过程,例如,等离子喷涂时的影响因素多达 150 个,因此,给热喷涂技术基础理论的研究带来了很大困难。针对这种情况,各国十分重视热喷涂技术的理论研究。日前对热喷涂技术的研究,正在从实验性工艺技术向着有坚实理论的基础工艺发展。

四、热喷涂技术的经济效益

在产品的制造中尽量采用热喷涂技术,以获得最大的经济效益。

欧美等工业化国家,都特别强调在产品设计中采用热喷涂技术进行表面强化与防护,例如美国飞机公司,有 2800 多个发动机零部件,采用 48 种材料进行热喷涂,使发动机的大修期从 4000h 延长到 16000h 以上。英国钢厂每年生产的各种喷涂钢材达百万吨以上,形成了新的喷涂工业。

五、热喷涂材料的品种

热喷涂材料是一种范围很广的工艺材料,其主要特点是品种多,成分调整容易,尤其

是组合型的自熔合金和复合粉末材料的出现,使热喷涂材料的品种急剧增多。此外,在日本的热喷涂行业中,陶瓷喷涂约占 25% 左右,而且陶瓷材料的应用与开发,也正在迅速增加,是一个值得重视的趋势。这些材料,大多实现了标准化,系统化和商品化,其产品质量稳定,这就为涂层系统的设计以及合理的选择涂层材料组合提供了基本的保证。

六、热喷涂技术应用的新领域

热喷涂技术与其它学科相互交叉渗透形成了新的表面处理工艺,例如,热喷涂与热处理工艺的结合出现了炉内烧结重熔和高频感应重熔涂渗工艺;与电镀工艺的结合产生镀涂工艺和涂镀工艺;与铸造工艺结合出现了烧结喷熔和电火花烧结工艺等。采用新的能源,出现了激光重熔和电子束重熔等。

七、计算机在热喷涂工艺中的应用

目前,热喷涂技术基本上还处于工艺性的阶段,涂层质量主要依靠经验和严格的规程来保证。但是这种状况由于计算机技术的应用,正在迅速的改变着热喷涂技术的面貌,预计在未来的 15 年里,在热喷涂材料和工艺继续发展的同时,热喷涂设备和工艺将普遍实现自动化操作,小型计算机的自动化设备将普遍得到应用,并出现许多大型的计算机集中控制和机器人操作的无人化热喷涂车间及自动化生产线。在热喷涂过程的动态测量和控制,涂层质量的动态无损检测技术和热喷涂基础理论的研究等方面,都可能出现重大的突破,这个突破的实现,将使热喷涂技术发生质的飞跃,使这种工艺性的技术发展成为一个比较成熟的基础工艺科学。

第二章 线材火焰喷涂技术

第一节 线材火焰喷涂原理

线材火焰喷涂一般采用氧-燃气火焰作热源,喷涂的材料可以是丝状的各种金属、合金、压制成棒状的陶瓷、柔性材料包覆的复合粉末丝材。只要喷涂材料的熔点低于火焰的温度,则送入喷枪的喷涂材料通过加热熔化、雾化,喷射就可形成喷涂涂层。

目前线材火焰喷涂可以喷涂碳钢、不锈钢、镍合金、蒙乃尔合金、镍、铜及其合金,铝、锌及锌铝合金、镉、锡、铅、钼等金属丝材以及用柔性材料包覆的复合粉末材料等。压制成棒材的陶瓷材料通过使用特殊的喷枪进行喷涂。

线材火焰喷涂目前已在碳素结构钢、储罐的长效防护、机械零部件的修复及强化得到广泛的应用。它是热喷涂中历史最久,至今应用面最宽的一种热喷涂方法。

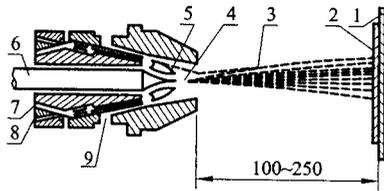


图 9-2-1 线材火焰喷涂基本原理图

1—基材 2—涂层 3—喷涂流束 4—熔融材料；
5—燃烧气体 6—线材或棒材 7—氧气 8—燃料气 9—雾化气

线材火焰喷涂是利用氧—燃气(一般为乙炔气)燃烧作热源。将连续均匀送入火焰中的喷涂丝材加热、熔融,再通过高压气体雾化成微粒状,直接喷射到预先处理过的工件表面、形成金属、合金或陶瓷层。其基本原理,如图9-2-1所示。

第二节 线材火焰喷涂装置

线材火焰喷涂装置主要包括:喷枪、供气系统和气体控制系统组成。其基本的设备安装流程,如图9-2-2所示。

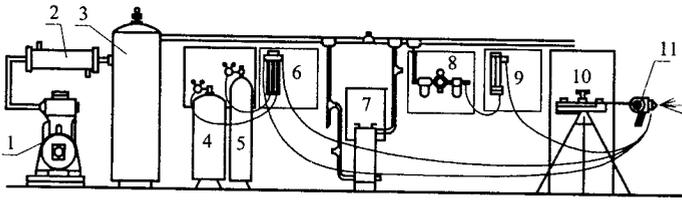


图 9-2-2 线材火焰喷涂设备安装流程图

- 1—空气压缩机 2—空气干燥器 3—储气罐 4—乙炔瓶 5—氧气瓶 6—气体流量计;
7—空气净化器 8—空气控制器 9—空气流量计 10—丝架 11—喷枪

一、喷枪

用于喷涂线材的火焰喷枪,按氧—燃气的混合方式分类有射吸式和等压式两种;按送丝方式可分为气涡轮送丝和电机送丝两种。其送气速度又有高速和中速喷枪。

国内目前最常用的线材火焰喷枪是 QX-1 型喷枪,它以线状的金属材料为喷涂材料,以氧—乙炔火焰为热源,送丝动力气源为气涡轮,可手持和机夹。

二、线材火焰喷涂装置供气系统

(1) 线材火焰喷涂必须是氧气、燃气、压缩气体三气俱全。线材火焰枪最好采用瓶装的氧气、乙炔气和经干燥、净化处理的压缩空气。

(2) 线材火焰喷涂气体流量控制屏。为保证喷涂层的涂层质量,通过气体控制屏以保证喷涂所需的三气压力和流量的稳定。

第三节 线材火焰喷涂涂层

一、涂层特征

线材火焰喷涂涂层是由大量熔化的喷涂材料微粒堆集而成的,与等离子喷涂层和粉末火焰喷涂层相比,其特征如下:

(1) 涂层的结构同样为碟状的喷涂材料微粒相互交错叠加堆集,涂层内部附着一定量的金属氧化物和存在一定量的空洞。

(2) 涂层的结合强度低于等离子喷涂层,而高于常规的粉末火焰喷涂层的结合强度。

(3) 涂层的内部约有 7% ~ 15% 的孔隙(喷钼涂层约 3%)。

喷涂层以碟状叠加堆集的结构,使涂层的纵向抗拉强度与法向抗拉强度有所区别。一般涂层纵向抗拉强度约是法向抗拉强度的 5 ~ 10 倍。但也只有喷涂材料自身强度的 30% ~ 50%。喷涂层的这种结构,使其涂层的抗冲击能力和抗疲劳能力很差。因此,大部分线材火焰喷涂层都不能用于冲击强度很大的部位。

以碟状粒子堆集的喷涂层,其碟状粒子的扁平程度,同粒子的材料性能和粒子的飞行速度关系最大。一般低熔点喷涂材料(如锌、锡、巴氏合金、铝等),在线材火焰喷涂时其粒子的飞行速度往往却大于高熔点喷涂粒子,其撞击到基体表面时会有非常明显的撞击变形,因此涂层具有较低的孔隙率。等离子焰流温度和焰流速度都远高于线材火焰喷涂的火焰温度和焰流速度,喷涂高熔点材料时,其等离子喷涂层的质量优于线材火焰喷涂层。

二、涂层的结合

线材火焰喷涂层与基体表面的结合,在碳钢表面,大部分以机械啮合的结合形式存在。但在喷涂(Ni/Al 复合线材、钼等材料)时,在碳钢预处理表面会有微区的显微冶金结合情况存在。这些材料的喷涂层的结合强度远高于一般材料的喷涂层结合强度,其数值比约为 3:1,所以通过喷涂(Ni/Al、Mo)等放热材料为结合底层,能明显提高涂层的结合强度。

改善基体表面状态,能提高涂层的结合性能,钢基体表面须经严格的喷砂处理,将改

善粒子与基体表面的浸润和啮合,以及涂层内应力的分布情况,提高涂层的结合强度。

第四节 线材火焰喷涂技术的应用

线材火焰喷涂可以直接、快速、方便地在钢结构、储罐、机械零部件表面制备附腐蚀、抗氧化、耐磨损、导电、屏蔽等金属及复合材料涂层。还可以在水泥、木材、石膏等非金属表面制备具有装饰性的金属涂层,目前该技术的应用已遍及各行业。

在应用线材火焰喷涂涂层时,应考虑涂层的如下特点,使涂层性能达到使用要求。

(1)涂层与基体的结合是机械锚接形式,涂层与涂层的母材相比更脆、更硬、耐磨性更好。但它不适用于在冲击载荷下使用。

(2)涂层一般都有孔隙,在有腐蚀介质环境中使用时,涂层必须进行封闭处理。

(3)涂层形成过程中,有元素烧损和氧化反应。对涂层进行热扩散处理时,则需考虑元素烧损和氧化物的含量。

线材火焰喷涂技术主要用于:

一、轴及曲轴的修复

各种曲轴磨损不能使用时,表面常出现拉槽或偏磨损失圆的情况。一般线材火焰做喷涂修复工艺如下:

(一)下切磨圆

采用曲轴磨床将需喷涂处半径下切 $0.5 \sim 0.7\text{mm}$,彻底去除疲劳层。轴径大于 80mm 的曲轴,轴径下切值应大于 2mm 。

(二)油孔预处理

使用磨头或电钻,对已下切的轴油孔进行倒角处理。

(三)喷砂或电火花表面粗化

对需喷涂的轴径进行表面喷砂处理或电火花镍拉毛。

(四)预热

将喷涂处轴径表面进行去潮气预热处理,但预热温度应低于 200°C 。

(五)喷涂结合底涂层

采用镍铝复合丝或钼丝,在喷涂轴径表面均匀喷涂一层厚度约在 $80 \sim 100\mu\text{m}$ 的结合

涂层。

(六) 喷涂工作层

根据曲轴使用的工况条件,选择高碳钢丝、高铬合金钢丝或其他喷涂材料进行喷涂,喷涂层的尺寸应保留轴标准尺寸 $+1\sim 1.5\text{mm}$ 的加工余量。

(七) 涂层封闭及油孔的清理

待喷涂层温度冷却到 60°C 左右时,可对涂层进行渗机油处理,以提高涂层使用时润滑性能。冷层完全冷却后,对油孔进行预磨削处理和油孔道内喷涂残留物的清理。

二、机械轴或辊表面修复及强化

机械轴或辊表面因磨损或腐蚀而失效,也可以用线材火焰喷涂进行修复,其工艺过程如下:

1. 轴下切粗化。各种机械轴或辊表面预处理多采用车床车削粗螺纹,下切尺寸深度以 $0.8\sim 1.6\text{mm}$ 为宜。
2. 喷涂位与不喷涂的结合部的粗化最好采用电火花镍拉毛处理,或在结合部喷涂较厚的结合底层。
3. 车削粗螺纹后用钢丝刷除去浮着切屑。使用溶剂清洗表面,彻底去除表面的油迹。
4. 工件的预热。根据喷涂层材料、喷涂位应预热到 $95\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。
5. 工件预热后,对不喷涂处进行遮挡保护,然后喷涂厚 $80\sim 100\mu\text{m}$ 的均匀结合底涂层。
6. 喷涂工作面层的材料选择根据工况而定,其涂层的尺寸应大于轴标准尺寸加 $1\sim 2\text{mm}$ 的加工余量。
7. 在涂层温度约 20°C 时,根据工况使用环境,选择渗油、蜡或其他涂料进行封闭处理。
8. 直轴或辊表面涂层的机械加工,可采用车磨处理。

三、常用机械零件表面强化和修复

修复强化所用的耐蚀及耐磨材料如表 9-2-1。

表 9-2-1 线材火焰喷涂层性能及应用选择

喷涂材料	涂层硬度 HRC	结合强度 /MPa	应 用
镍铝复合丝	22	> 20	粘结底涂层
自结合铜镍铝合金丝	30	> 20	各类轴、活塞、机床导轨、曲轴
钼丝	40	> 15	汽车同步齿环、磨床轴、打底层
18-8 不锈钢	84	> 10	印刷辊、活塞杆、原柱塞
3Cr13 丝	33	> 15	各种轴、缸体、截止阀
316 不锈钢丝	84	> 10	化工泵轴 ,密封环等
蒙乃尔丝	50		用于抗腐蚀的机械零件
低合金钢丝	91	> 10	用于不需较高硬度的钢 轴承面和 挤压配合面
镍丝	58		用于抗腐蚀的机械零件
T8 钢丝	67	> 15	用于需要硬的钢的地方和零部件
巴氏合金丝			主要用于修复各种轴瓦

四、钢结构、储罐的长效保护

线材火焰喷涂铝、锌及其合金涂层 ,外加有机涂料封闭 ,可以使处于大气、淡水、海洋气氛中的钢结构有效保护期长达 15 年以上。其喷涂工艺如下 :

(一)表面预处理

钢结构及储罐的表面使用喷砂处理 ,使表面达到无锈、无油、无轧制氧化皮、露出金属本色 ,其喷砂的基体表面粗化程度应达到 $R_2 \geq 25\mu\text{m}$ 。

(二)喷涂涂层

喷砂完毕后 ,吹去表面灰尘 ,即可进行喷涂铝、锌及其合金涂层 ,涂层厚度应达到设计的要求。

(三)涂层封闭及涂装

吹去浮于涂层表面的灰尘、进行涂层表面封闭处理或涂装。封闭可采用重铬酸盐、磷酸盐等溶液或粘度很低的树脂涂料进行封闭处理。锌涂层厚度大于 $300\mu\text{m}$ 后 ,涂层可不必进行封闭处理。铝及铝合金涂层则最好进行封闭处理 ,而且封闭加涂装可以延长铝涂层的保护钢结构的时间。各类保护涂层厚度设计和封闭种类见表 9-2-2。

表 9-2-2 锌、铝及合金涂层厚度设计与封闭

环境	第一次维修寿命	涂层类型	标号	总厚度/ μm
污染的内陆大气户外使用的涂层	很长 (20年以上)	喷铝	Al160	160
		喷锌	Zn160	160
		喷铝+封闭	Al120L1F	120
		喷锌+封闭	Zn160L1F	160
	长(10~20年)	喷铝	Al120	120
		喷锌	Zn120	120
		喷锌+封闭	Zn120L1F	120
		喷铝+封闭+涂装	Al120LQA	120+(30~100)
		喷锌+封闭+涂装	Zn120LQA	120+(30~100)
	很长 (20年以上)	喷铝	Al160	160
		喷锌	Zn300	300
		喷铝+封闭	Al160L1F	160
		喷锌+封闭	Zn160L1F	160
	长(10~20年)	喷铝	Al120	120
		喷锌	Zn160	160
		喷铝+封闭	Al120L1F	120
喷锌+封闭		Zn120L1F	120	
喷铝+封闭+涂装		Al120LQB	120+(60~100)	
非污染海岸大气户外使用的涂层	很长 (20年以上)	喷铝	Al160	160
		喷锌	Zn160	160
		喷铝+封闭	Al120L1F	120
		喷锌+封闭	Zn160L1F	160
	长(10~20年)	喷铝	Al120	120
		喷锌	Zn120	120
		喷锌+封闭	Zn120L1F	120
		喷铝+封闭+涂装	Al120LQA	120+(30~100)
喷锌+封闭+涂装	Zn120LQA	120+(30~100)		
非污染内陆大气户外使用的涂层	很长 (20年以上)	喷铝	Al160	160
		喷锌	Zn300	300
		喷铝+封闭	Al160L1F	160
		喷锌+封闭	Zn160L1F	160
	长(10~20年)	喷铝	Al120	120
		喷锌	Zn160	160
		喷锌+封闭	Zn120L1F	120
		喷锌+封闭	Zn120L1F	120
		喷铝+封闭+涂装	Al120LQB	120+(60~100)
		喷锌+封闭+涂装	Zn120LQB	120+(60~100)
	中长(5~10年)	喷锌	Zn120	120

第九篇 热喷涂新工艺、新技术

环境	第一次维修寿命	涂层类型	标号	总厚度/ μm
非污染内陆大气户使用的涂层	很长 (20年以上)	喷铝	Al160	160
		喷锌	Zn300	300
		喷铝+封闭	Al160LF	160
		喷锌+封闭	Zn160LF	160
	长(10~20年)	喷锌	Al160	160
		喷铝+封闭	Zn120LF	120
喷锌+封闭		Zn120LF	120	
喷铝+封闭+涂装		Al120LQA	120+(30~100)	
喷锌+封闭+涂装	Zn120LQA	120+(30~100)		
中长(5~10年)	喷锌	Zn120	120	
室内常年环境使用的涂层	很长 (20年以上)	喷铝	Al120	120
	喷锌	Zn120	120	
长(10~20年)	喷铝+涂料	Al80LQA	80(30~100)	
喷锌+涂料	Zn80LQA	80+(30~100)		
污染海洋大气户外使用的涂层	很长 (20年以上)	喷铝	Al130	300
		喷锌	Zn400	400
		喷铝+封闭	Al160LF	160
		喷锌+封闭	Zn300LF	300
	长(10~20年)	喷铝	Al160	160
		喷锌	Zn300	300
		喷锌+封闭	Al120LF	120
		喷锌+封闭	Zn160LF	160
		喷铝+封闭+涂装	Al120LQB	120+(60~100)
喷锌+封闭+涂装	Zn160LQB	120+(60~100)		
中长(5~10年)	喷锌	Zn160	160	
喷锌+封闭	Zn120LF	120+(60~100)		
经常结露和常湿环境使用的涂层	很长 (20年以上)	喷铝	Al160	160
		喷锌	Zn160	160
		喷铝+封闭	Al120LF	120
		喷锌+封闭	Zn120LF	120
	长(10~20年)	喷铝	Al120	120
		喷锌	Zn120	120
		喷铝+封闭+涂装	Al120LQA	120+(30~100)
		喷锌+封闭+涂装	Zn120LQA	120+(30~100)

环境	第一次维修寿命	涂层类型	标号	总厚度/ μm
海水全浸涂层	很长 (20年以上)	喷铝+封闭 喷锌+封闭	Al160LF Zn300LF	160 300
	长(10~20年)	喷锌 喷锌+封闭 喷铝+封闭+涂装 喷锌+封闭+涂装	Zn300 Zn200LF Al160LQB Zn200LQB	300 200 160+(60~100) 200+(60~100)
海水全浸涂层	中长(5~10年)	喷锌 喷锌+封闭 喷铝+封闭	Zn160 Zn120LF Al120LQB	160 120+(60~100) 120+(60~100)
	短(5年以下)	喷锌	Zn120	120

五、材料表面改性

在碳钢表面喷涂纯铝涂层经高温扩散处理,能显著提高碳钢的抗高温氧化性能,延长使用寿命3~5倍。

在铝或石墨的表面喷涂紫铜涂层,可以将导电线接头直接钎焊上去。

在塑料的表面喷涂铝或锌涂层,使塑料壳具有良好的屏蔽功能。

在水泥、石膏或木材表面喷涂铜及其合金涂层,再经着色、仿古、抛光处理,使水泥石膏类塑像的艺术观赏性更佳。

六、常用线材的火焰喷涂工艺参数表

线材火焰喷涂各种丝材,使用国产 QX-1 型喷枪的工艺参数见表 9-2-3。

表 9-2-3 常用金属丝材火焰喷涂工艺参数

喷涂材料	气体流量及压力				压缩空气压力	喷涂距离 /mm	送丝速度 ^① /mm	每遍涂层厚度 /mm
	氧 气		乙 炔					
	压力 /MPa	流量 / $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	压力 /MPa	流量 / $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$				
镍铝 复合丝	0.45~ 0.65	0.8~ 1.2	0.08~ 0.12	0.65~ 1.0	0.45~ 0.65	100~ 150	0~2	30~40
铝、锌及 合金丝	0.4~ 0.5	0.75~ 0.9	0.07~ 0.1	0.55~ 0.85	0.4~ 0.5	100~ 120	2~5	60~80

第九篇 热喷涂新工艺、新技术

喷涂材料	气体流量及压力					喷涂距离 /mm	送丝速度 ^① /mm	每遍涂 层厚度 /mm
	氧 气		乙 炔		压缩空 气压力			
	压力 /MPa	流量 /m ³ ·h ⁻¹	压力 /MPa	流量 /m ³ ·h ⁻¹				
铜及 合金丝	0.4 ~ 0.5	0.7 ~ 0.9	0.07 ~ 0.1	0.55 ~ 0.85	0.45 ~ 0.55	150 ~ 180	3 ~ 7	40 ~ 50
钼丝	0.55 ~ 0.75	0.8 ~ 1.2	0.08 ~ 0.12	0.65 ~ 1.0	0.55 ~ 0.65	120 ~ 180	3 ~ 10	30 ~ 40
ZCr13 钢丝	0.6 ~ 0.7	0.8 ~ 1.0	0.08 ~ 0.10	0.65 ~ 0.75	0.5 ~ 0.7	100 ~ 120	2 ~ 5	30 ~ 40
巴氏 合金丝	0.25 ~ 0.35	0.4 ~ 0.5	0.05 ~ 0.08	0.35 ~ 0.50	0.6 ~ 0.8	120 ~ 180	5 ~ 10	30 ~ 40

①指在喷枪正常工作下,将喷涂粒子束调整到浓密状态时喷涂丝伸出喷枪空气帽的长度

第三章 火焰粉末喷涂技术

第一节 火焰粉末喷涂的原理与工艺

它是利用燃气与助燃气燃烧(爆)产生的热量加热粉末态喷涂材料,使其达到熔融或软化状态、借助火焰流动能或喷射加速气体,将粉末喷射到经预处理的基体表面,形成连续的涂层。

根据燃烧火焰流速度及燃烧方式,喷涂材料的种类,其方法分类见表 9-3-1。

表 9-3-1 火焰粉末喷涂方法

方法	普通火焰粉末喷涂	普通火焰塑料粉末喷涂	高速火焰喷涂	爆炸喷涂
火焰燃烧方式	喷嘴外燃烧	喷嘴外燃烧	燃烧室内燃烧	枪管内爆燃
焰流速 /m·s ⁻¹	50~200	50~200	1700	2000
火焰温度 /°C	2000~3000	2000~3000	2800~3000	5000
使用燃气	乙炔、丙烷、氢气	乙炔、丙烷、液化石油气	丙烷、丙烯、乙炔、煤油	乙炔
特点	设备简单,轻便操作工艺简便,宜用于现场操作,可以喷涂熔点低于2800°C以下的金属合金、陶瓷粉末材料	设备简单,易操作,一次可以涂覆较厚的涂层,工作尺寸不受限制缺点是涂层平整性、均匀性较差	涂层致密,结合强度高,但不能喷涂高熔点陶瓷粉末,低温高速,非常适合喷涂 WC 材料	涂层非常致密、结合强度高,可以喷涂金属、合金、陶瓷等粉末材料,但整套设备复杂,喷涂时产生高噪音

普通火焰粉末喷涂是利用预混助燃气及燃气在喷嘴外燃烧产生的热能来加热粉末材料,依靠焰流的推力,将加热熔化的粉末喷射到预处理表面形成涂层,原理如图 9-3-1 所示。表 9-3-2 列出普通火焰粉末喷涂应用。

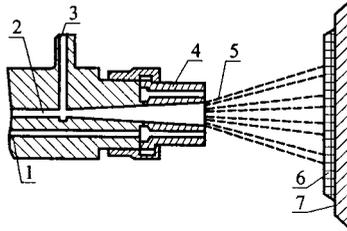


图 9-3-1 普通火焰粉末喷涂原理示意图

1—氧-乙炔混合气 2—送粉气 3—喷涂粉末;
4—喷嘴 5—燃烧火焰 6—涂层 7—基体

表 9-3-2 普通火焰粉末喷涂应用

特点	该工艺技术非常适用于现场的机械零件的表面强化和修复工作,整套设备重量轻,易掌握,操作方便
涂层材料	金属粉末、合金粉末、金属陶瓷粉末,熔点低于 2600℃的陶瓷粉末,最适合喷涂熔点在 900~2000℃范围内的热喷涂粉末材料
应用领域	目前已在机械、化工、石油、冶金、轻工、船舶、农机等得到应用
应用实例	大功率推轮螺旋桨的耐磨套,尺寸 $\varnothing 120 \sim 300\text{mm}$ 长度 250~1000mm,要求耐泥沙磨损,表面喷涂硬度约 55HBC 铁基粉末,厚度 2~3mm,使用性能可以达到国外图纸技术要求
	各种轴类零件磨损,加工超差,喷涂硬度 > 35HBC 的各种合金粉末,磨削加工,即可以恢复工件尺寸和性能
	二步法工艺,各种零件表面喷涂层,大部分采用此工艺技术

第二节 塑料粉末火焰喷涂

从 20 世纪 70 年代开始,随着喷涂设备的改进和完善以及新型塑料粉末的出现,火焰喷涂技术开始在生产中应用并逐步发展,近年来国内在防腐方面的应用逐步扩大并取得良好效果。

一、塑料粉末火焰喷涂原理与特点

塑料粉末火焰喷涂原理是在特殊设计的喷枪中利用燃气(乙炔、煤气等)与助燃气(氧气、空气)燃烧产生的热量将塑料粉末加热至熔融状态及半熔融状态,在运载气体(通常为压缩空气)的作用下喷向经过预处理的工件表面,液滴经流动、流平形成涂层。塑料火焰喷涂示意图见图 9-3-2。

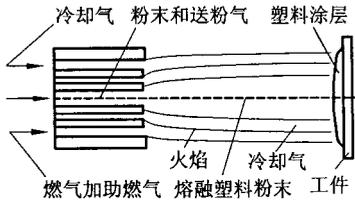


图 9-3-2 塑料粉末火焰喷涂示意图

塑料粉末熔点很低,一般仅为 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$,而火焰温度则高达 $2000 \sim 3000^{\circ}\text{C}$,为了防止塑料粉末在火焰中燃烧分解,喷塑枪喷嘴的设计上在火焰与粉末流之间加了一道由冷却空气流或惰性气体流形成的气幕,来防止粉末与火焰过早接触混合,减少火焰与粉末间的热交换。

与其他方法相比,塑料粉末火焰喷涂法有以下突出的优点:能涂敷的涂层厚度大,设备简单,投资少,操作方便,能够对大型设备实施现场喷涂或修补各种涂层缺陷,适应性强,用途比较广,既可喷涂小工件,也可喷涂大工件,基材可以是金属,也可以是混凝土、木材等非金属材料,更换粉末颜色及品种方便。适合喷涂的材料有聚乙烯、聚丙烯、尼龙、环氧树脂等。

二、塑料粉末火焰喷涂工艺

喷涂工艺:工件预处理→工件预热→火焰喷涂→工件冷却→涂层检验→成品。

塑料火焰喷涂过程中的工件表面预处理和预热是比较关键的步骤,特别是预热,对塑料涂层的成膜性能和涂层与基体的结合强度有重要影响。

塑料粉末喷涂于金属基体上的成膜过程中,通过火焰和工件本身的热量使粉末颗粒受热熔融、熔合、流平形成涂层。预热温度高,塑料熔体粘度低,流动性大,熔体充满金属表面的缝隙和凹陷处的程度增加,涂层冷却后,可得到厚度均匀、流平良好的涂层,在涂层与金属基体界面区产生良好的机械啮合连接。所以,金属工件的预热温度一般都应在 100°C 以上。涂层结合强度达到最大值后再升高温度,结合强度下降,是由于聚乙烯开始

了裂解和解聚。同时,塑料熔体的极性对界面结合强度同样重要。作为无极性材料聚乙烯,其在氮气中加热比较稳定,而在空气中,聚乙烯氧化生成含氧基团,极性增加,吸附作用增强、结合强度增大。通过对聚乙烯进行改性处理,增加其成分中的极性基团,可获得高的涂层与基体的结合强度。

三、塑料粉末火焰喷涂应用

目前,塑料粉末火焰喷涂技术已经应用于化工、纺织、食品机械等行业,在防腐、减摩等方面发挥作用。如某葡萄酒厂低温发酵车间的16个发酵罐是采用不锈钢焊接的,罐体直径2400mm,高5400mm,厚3mm。使用后发现罐内壁出现点状腐蚀,使酒中铁离子超标,影响了产品质量。该厂使用涂刷涂料,使用一段时间后脱落。后采用塑料粉末火焰喷涂技术在罐内壁喷涂聚乙烯和环氧树脂,效果良好,已投入使用。某厂大批进口纺织机上的罗拉磨损后,采用火焰喷涂法喷涂一层耐磨性好、表面光滑的尼龙涂层对其进行了修复。

塑料火焰喷涂技术应用在大型钢结构上、预热往往存在一些困难。为此,今后应不断研究开发新型的塑料粉末,除低预热温度或采用不需预热的粉种。另一个有效途径是开发不预热喷涂技术。

四、不预热喷涂塑料粉末技术

不预热喷涂塑料粉末技术是在金属表面预涂一层胶粘剂,再直接在胶粘剂表面喷涂塑料粉末以获得涂层的方法。该技术对喷涂装置和底胶材料要求很高。目前国外有少量研究报道,应用不多,国内的研究则刚刚起步。

中国机械工程学会表面工程研究所试制出一种改性环氧类胶粘剂作为底胶,采用特制的喷涂枪头,得到了流平良好的聚乙烯喷涂涂层,涂层与基体结合良好,剥离实验中涂层多为内聚破坏。实验表明:底胶的材料以反应型胶粘剂为宜,胶粘剂尚未固化前仍呈液态,胶中有许多尚未反应的活性基团,底胶表面为极性表面,聚乙烯粉末从喷出枪口到达底胶的飞行过程中,受火焰的加热,颗粒呈熔融态,表面发生氧化反应生成部分含氧的极性基团,聚乙烯熔滴打在底胶表面后,经熔合,流平形成涂层,熔滴与底胶在界面处可获得比较好的结合。

喷涂工艺:工件预处理→涂底胶→火焰喷涂→工件冷却→涂层检验→成品。

目前,不预热喷涂技术已在海洋工程中的大型钢结构件表面初步应用,并取得良好效果。

第三节 高速火焰粉末喷涂(HVOF)

这是近年来热喷涂领域开发的一项新的工艺技术。它的特点是火焰具有很高的焰流速度(> 2 马赫) ,喷涂层结合强度接近于爆炸喷涂工艺制备的涂层。它的低温高速特性 ,使喷涂诸如碳化钨类受热易分解的材料时 ,涂层的耐磨性能优于等离子喷涂层。目前 ,这项技术已得到迅速的推广应用。

一、高速火焰粉末喷涂工作原理

几年来经发展、改进、高速火焰粉末喷涂设备的工作原理有三种形式 ,如图 9-3-3 , 9-3-4 , 9-3-5 所示。

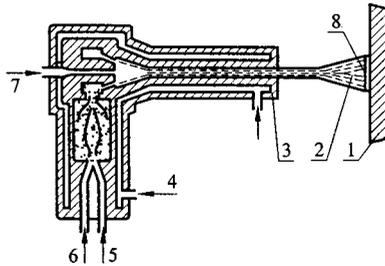


图 9-3-3 HVOF 喷枪(Jetkote II)

1—基体 2—喷涂束 3—喷枪 4—冷却水 5—氧气 6—燃料气 7—粉末及送粉气 8—涂层

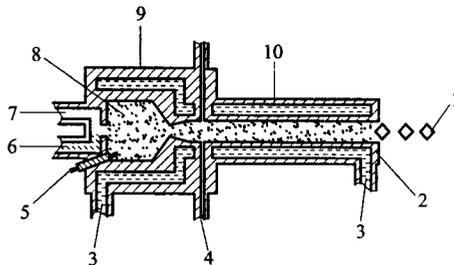


图 9-3-4 HVOF 喷枪(JP-5000 型)

1—喷涂火焰激波钻石点 2—喷嘴 3—冷却水 4—粉末及送粉气 5—点火塞
6—液体燃料 7—氧气 8—燃烧室 9—燃烧室外壁 10—喷管

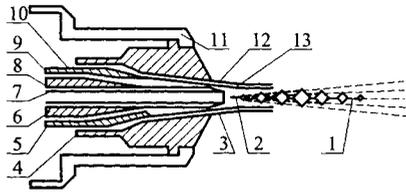


图 9-3-5 HVOF 喷枪(Dsamound Jet)

- 1—火焰激波钻石点 2—火焰聚焦点 3—火焰 4—火焰约束帽
 5—火焰喷嘴外层 6—火焰喷嘴 7—内送粉管、粉末及送粉器；
 8—保护送粉管的冷却器 9—燃气及助燃气 10—压缩气体；
 11—约束帽的压紧帽 12—压缩气体流层 13—火焰燃烧区

图 9-3-4 是第一个商品化的 HVOF 喷枪(Jetkote II)。枪体中有燃烧室,氧气和燃气在其中燃烧,所产生的燃气通过一个直角环口导入枪管。由枪口中心成轴向注入粉末,并在枪管中被加热,加速一道喷出枪管。枪管和燃烧室采用水冷,此枪的改进型是燃烧室转 90°角,与枪管在同一轴线上,粉末由枪管周边环形送入。

图 9-3-4 是一种新型 HVOF 喷枪(JP-5000 型),与其他 HVOF 喷枪相比,在三点不同,①它采用较安全的流体燃料;②在高压下操作;③利用高热效率的吸入方式注入粉末,其设计原理和操作原则更简化。JP-5000 型喷枪使用煤油作燃料,从枪体后部将煤油和氧气送入喷枪燃烧室,燃烧焰经约束口后进入喷枪管加速喷出。粉末是通过多个粉口沿喷管径向导入,导入位于约束压缩段之后的超扩展低压区,从而不需要高压的送粉系统。

图 9-3-5 是一种不同类型的 HVOF 喷枪(Diamond Jet),它没有火焰加速枪管和水冷系统,咽喉式燃烧室加约束的空气帽,类似于火焰线材喷枪的设计,但喷嘴为环形出气(注:火焰线材喷嘴为圆周分布小孔出气)。喷涂材料由焰中心部注入,压缩空气形成环状气幕,即对空气帽、喷嘴进行冷却,又对火焰进行聚束。与上述喷枪相比,它无冷水系统,使喷枪重量减轻,便于操作,但火焰焰流较短,需要的粉末粒度更细,更均匀,因而涂层的氧化物含量较高。

二、高速火焰粉末喷涂设备组成

高速火焰粉末喷涂设备通常由喷枪、气体压力、流量控制装置、送粉器三大部分组成,另加必要工件旋转,喷枪转动的辅助机械装置。

对于喷枪,目前,高速火焰喷枪主要有以下几种,Jetkote, CDS, TopGun, Diamond Jet, JP-

5000 和 Castodyn ds8000 型等。根据文献资料,几种 HVOF 喷枪的性能见表 9-3-3。

表 9-3-3 几种 HVOF 喷枪性能

枪型	燃烧方式	使用燃料	室压 /kPa (PSi)	焰流 马赫数	焰流速度 /m·s ⁻¹	颗粒(40 μm)速度 /m·s ⁻¹	颗粒(10 μm)速度 /m·s ⁻¹
DJ	枪管	丙烷	207 (30)	1.5	1417	375	710
Jetkote	燃室	丙烷	414 (60)	1.7	1646	509	905
CDS Top Gun	燃室	乙炔	414 (60)	1.9	1798	558	987
JP-5000	燃室	煤油	828 (120)	2.15	2164	701	914

三、高速火焰喷涂涂层特征

(一) 涂层氧化物含量

虽然使用较细的喷涂粉末,由于粒子有较高的速度,则喷涂粒子在空气中停留的时间和最终的颗粒温度都明显减少。对比火焰线材喷涂,等离子喷涂和 JP-5000 喷涂三种不同方法喷涂的因科镍(Inconel 718)材料,涂层中氧化物含量分别是 10%、6%、1%。

(二) 涂层的结合强度

HVOF 喷涂层的结合强度高于其他各种热喷涂涂层,表 9-3-4 是各种方法喷涂层结合强度比较数据。

表 9-3-4 热喷涂 316 不锈钢涂层的结合强度

喷涂方法	线材火焰 喷涂	火焰粉末 喷涂	线材电弧 喷涂	大气等离 子喷涂	高速火焰粉末喷涂	
					Jetkote	JP-5000
涂层结 合强度 /MPa (PSi)	35.19 (5100)	27.6 (< 4000)	46.23 (6700)	37.95 (5500)	48.99 (7100)	61.41 (8900)

(三) 涂层显微硬度

HVOF 最大的优点是低温高速,喷涂 WC-Co 材料其涂层的显微硬度明显高于其他喷涂方法,这是由于焰流低温高速特点,使 WC 烧损分解量最小,而且涂层非常致密。

(四) 涂层内应力和厚度

喷涂层的厚度限制与涂层残余应力有关,而残余应力一般随涂厚的增加而增大。太高的残余应力会使涂层与基体产生剥离。而 HVOF(JP-5000 喷枪)喷涂层中的残余应力则呈压缩应力,故使大多数喷涂层厚度不会受限制。

四、高速火焰喷涂的应用(实例)

1. 用于生产优质航空发动机涂层。高速氧—燃料(HVOF)喷涂涂层用于许多航空发动机零件的生产和修复,大多数情况下,HVOF涂层的性能超过现有的等离子喷涂或火焰喷涂涂层。HVOF喷枪产生高速飞行颗粒,是得到优质涂层的主要原因。HVOF涂层具有以下优点:密度高(低孔隙率)、硬度高、氧化物含量小、耐磨损性能好、结合强度高、耐腐蚀性能好、喷涂表面平滑光洁。

2. 用于生产优质陆用燃气轮机叶片防护涂层和叶片、叶轮修复。安装在固定式燃气轮机中叶片不仅要遭受到高温,还要经受到空气和燃料污染等方面的侵蚀。在这类气轮机中的叶片大部分是用诸如 IN738LC 和 IN939 之类的 Ni 基超合金来制造的,虽然这些合金均具有较好的抗氧化性能,然而,随着温度的升高, γ' 相生成与紧接着的溶解、出现孔隙等,这就导致了硬度的降低。为了避免这种现象并改善抗腐蚀性能,绝大多数叶片均涂上 MCrAlY 涂层。

这类涂层有几种涂敷方法。以往绝大多数涂层是用真空等离子喷涂(VPS)或低压等离子喷涂(LPPS),然而,其初始投资非常高,并且因为喷涂工序本身是在真空室中完成的,所以其工艺本身相当复杂。随着 HVOF 技术的发展,可制备比 VPS 工艺更加经济,而质量相近的涂层。

此外,HVOF 技术用于 IN738LC 或 IN939 之类的 Ni 基超合金叶轮表面修复,即喷涂类基体材料涂层(IN738LC、IN939 涂层)。

3. 用于重载和腐蚀条件下的液压传动装置(代替电镀硬铬)。

4. 波音及空中客车考虑采用 HVOF 工艺。高压合成的飞机机械零部件,如起落齿轮和副翼传动装置的液压部件、受到严重的腐蚀,而且需要定期修复。迄今为止,这些零部件都采用镀铬工艺。为了减小环境污染,德国汉莎技术公司和空中客车联合进行了大量的广泛的试验室和装机试验,拟用 HVOF 代替镀硬铬。试验采用 WC-Co 和 WC-Co-Cr 涂层。初步试验证明,受磨损和腐蚀后的飞机起落装置和副翼传动装置的零部件,用 HVOF 热喷涂工艺喷涂后使用寿命比镀铬涂层长。

第四章 电弧喷涂技术

第一节 电弧喷涂原理及特点

电弧喷涂是高效率、高质量、低成本的一项工艺,应用领域不断扩大,并取得了显著的成效。

一、电弧喷涂原理

电弧喷涂是将二根彼此绝缘,机械送进的喷涂丝材送入雾化气流区的某一点,喷涂丝材间通以 18~40V 电压,引燃的电弧使丝材端部加热熔融并达到过热状态,强烈的压缩空气雾化气流使熔融的金属喷射、雾化并以微粒方式以每秒 200~300m 高速冲击到经过预先制备的工件表面上,这些温度很高的粒子在工件表面上因高速冲击而变形,形成叠层薄片,还会发生冶金反应或出现扩散区,随着冷却,最终形成层状结构的涂层,图 9-4-1 为电弧喷涂示意图。

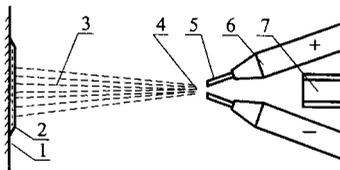


图 9-4-1 电弧喷涂示意图

1—工件 2—涂层 3—喷涂束 4—电弧 5—喷涂丝材 6—导电嘴 7—压缩空气喷嘴

二、电弧喷涂的主要特点

(一) 生产率高

电弧喷涂的生产率与喷涂电流值成正比,由表 9-4-1 可知,当喷涂电流为 300A 时,每小时可喷各种钢丝约 15kg,可喷锌约 30kg,相当于火焰喷涂的 4~5 倍。

表 9-4-1 各种材料的电弧喷涂生产率

喷涂材料	锌	铝	巴氏合金	青铜	钢	80/20NiCr	钨
每 100A 的生产率 /kg·h ⁻¹	10	2.7	20~28	6.2~6.8	4.7~5.1	5.4	3

(二) 结合强度高

喷涂层的结合强度取决于喷涂时粒子的热能与动能。电弧喷涂耐粒子尺寸大,飞行速度快具有较大的动能,这些粒子在 6000K 高温的电弧区得到了充分的加热,足够的热能与动能使这些粒子能沿工件表面有充分变形的趋势,有可能与工件发生局部冶金结合,所以电弧喷涂具有较高的结合强度与自身强度。一些材料如镍铝合金丝、铝青铜、管状丝材在电弧喷涂时呈现自粘结性能,其结合强度可达 25~50MPa。

(三) 成本低

电弧喷涂是热喷涂方法中能源利用率最充分的方法,其利用率可达 57%,而火焰丝材喷涂为 13%,等离子喷涂为 12%。由于低能耗降低了喷涂成本,电弧喷涂时的电费只相当于火焰喷涂时氧气、乙炔费用的 1/15~1/20。图 9-4-2 为各种喷涂方法成本对比。

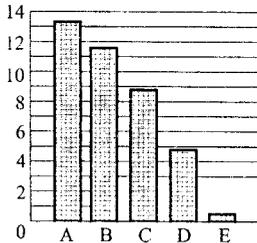


图 9-4-2 各种热喷涂方法的相对成本

A—粉末火焰喷涂;B—等离子喷涂;C—陶瓷棒火焰喷涂;
D—丝材火焰喷涂;E—电弧喷涂

(四) 喷涂质量稳定

电弧喷涂时所有粒子均由丝材经电弧熔化雾化而成,粒子得到充分而均匀的加热。

火焰喷涂时火焰温度较低而且分布不均匀,为使粒子充分加热需要限止粒子飞行速度,这常导致涂层质量下降。等离子喷涂时也需各参数良好配合及严格控制才能保证涂层的高质量,在一些不适宜严密控制喷涂参数的现场,电弧喷涂不仅移动方便,操作简单还可以在较宽容的喷涂条件下得到可靠的涂层质量。

第二节 电弧喷涂设备

电弧喷涂设备由电源、送丝系统、喷枪及行走系统、控制系统五部分组成。电源提供喷涂过程所需的能量,并维持电弧稳定燃烧。送丝系统将丝材从丝盘中拉出,通过送丝软管讲入喷枪,在喷枪内通过导电嘴接触带电而引燃电弧。供气系统提供纯净的压缩空气用来雾化与加速已雾化的微粒。控制系统控制与调整全部喷涂程序。电弧喷涂设备按送丝方式不同分为推丝式与拉丝式,又按喷枪夹持方式分为手持式与固定式两种。图 9-4-3 为电弧喷涂装置示意图。

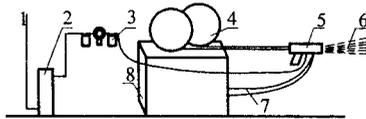


图 9-4-3 由各部件组成的全套电弧喷涂装置示意图

- 1—压缩空气 2—空气净化器 3—空气控制器 4—线盘 5—电弧喷枪;
6—喷涂束 7—直流输出 8—交流电输入

一、电源

喷涂电源是向电弧供电的系统,电弧吸收电能通过能量交换释放热能以满足喷涂过程丝材的熔化与沉积。电源性能影响电弧燃烧稳定性,喷涂过程稳定性及涂层的质量。

电弧喷涂通常采用变压器—整流器式直流电源,以硅二极管作整流器元件。硅整流电源结构简单、坚固耐用、噪声小、维修方便。它将 50/60Hz 三相交流网络电压通过降压变压器降至 50V 以内,经硅整流器获得直流电源对喷涂电弧供电。

二、送丝系统

送丝系统通常由送丝机构(包括直流伺服电机、减速器、送丝轮、压紧机构)、送丝软

管、丝盘等组成。送丝系统的作用是将两根互相绝缘的金属丝稳定地自动送入电弧区。

三、电弧喷涂枪

电弧喷涂枪分手持式与固定式两类。手持式操作灵便、万能性强、固定式常用于喷涂生产线。喷涂枪由壳体、导电嘴、喷嘴、雾化气帽、遮弧罩等组成。喷涂枪要完成使金属丝材准确对中、维持电弧稳定燃烧、熔化线材及雾化喷射等功能。已有多种封闭式喷嘴结构型式,见图 9-4-4。

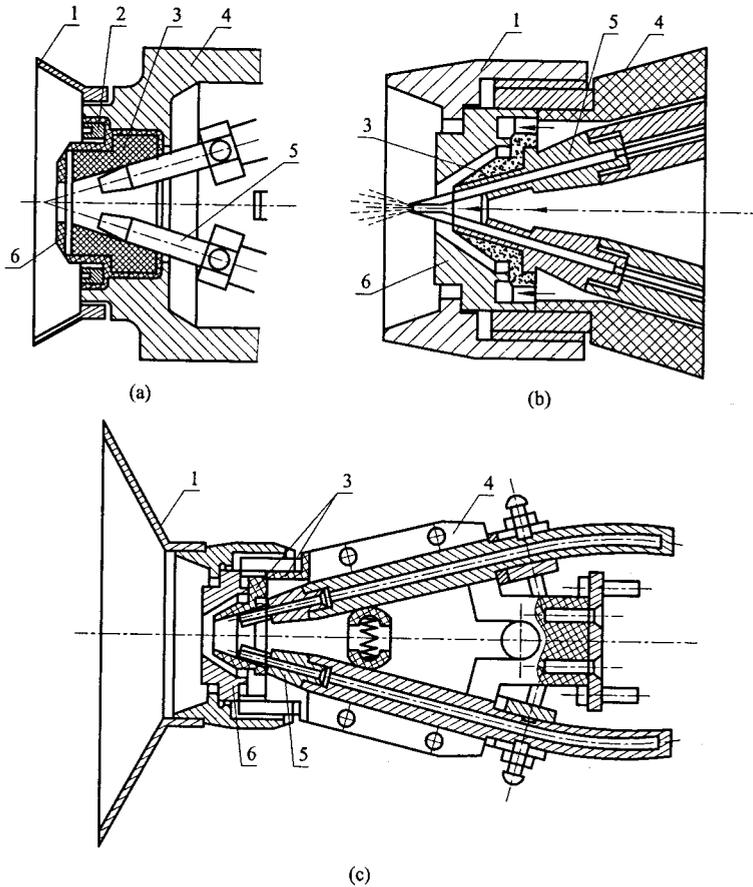


图 9-4-4 国产部分喷枪头部示意图

(a)推丝式 (b)(c)拉丝式

1—遮弧罩 2—紧固螺母 3—陶瓷喷嘴 4—枪体 5—导电嘴 6—空气帽

四、控制系统

电弧喷涂设备的控制系统具体构成虽因设备而异,但均应包含压缩空气减压器、压力表、空气滤清器、油水分离器、电流表、电压表、喷涂开关、电流调节钮、电压调节钮、电路安全装置。表 9-4-2 为部分常用国产电弧喷涂设备简介。

表 9-4-2 部分常用国产电弧喷涂设备简介

型号	输入电压 /V	相数	额定输入容量 /kW	额定工作电流 /A	空载电压 /V	负载持续率 (%)	送丝直径 /mm	送丝方式	生产厂家
CMD-AS-3000	380	3	12	300	27~40	60	1.6~2.0	推丝式	北京新迪表面技术有限公司
CMD-AS-1620	380	3	12	300	27~40	60	3.0	推丝式	同上
CMD-AS-6000	380	3	24	600	27~40	60	3.0	推丝式	同上
QD7-250	380	3	17.6	400	18~44	60	1.2~2.0	拉丝式	上海喷涂机械厂
XCP-1	380	3	12	300	25~37	60	3.0	推丝式	沈阳工业大学
DP-400	380	3	17.6	400	22~44	60	1.6~2.0	拉丝式	武汉材料保护研究所
DP400A	380	3	25	600	20~40	60	3.0	推丝式	同上

第三节 电弧喷涂材料及应用选择

一、锌及锌合金

锌在大气中或水中具有良好的耐腐蚀性。在锌中加入铝可以提高喷涂后的耐腐蚀性能,因此目前大量使用 Zn-Al 合金喷涂材料。锌喷涂层已广泛应用于室外露天的钢铁构件,如水门闸、桥梁、铁塔和容器等。

二、铝及铝合金

铝用作防腐蚀喷涂层时,作用与锌相似。在铝及铝合金中加入稀土不仅提高涂层的结合强度而且还降低孔隙率。铝还可以用作耐热喷涂层。铝喷涂层已广泛用于贮水容器、硫磺气体包围中的钢铁构件、食品贮存器、燃烧室、船体和闸门等。

三、铜及铜合金

纯铜主要用作电器开关和电子元件的导电喷涂层及塑像、工艺品、水泥等建筑表面的装饰喷涂层。黄铜喷涂层广泛用于修复磨损及加工超差的零件、修补有铸造砂眼、气孔的黄铜铸件,也可作为装饰喷涂层使用。铝青铜的结合强度高,抗海水腐蚀能力强,并具有很好的耐腐蚀疲劳和耐磨性。主要用于修复水泵叶片、气闸阀门、活塞、轴瓦,也可以用来修复青铜铸件及装饰喷涂层。

四、镍及镍铬合金

镍合金中用作喷涂材料的主要为镍铬合金,这类合金具有非常好的抗高温氧化性能。可在 880℃ 高温下使用,是目前应用很广的热阻材料。镍铬合金被大量用作耐腐蚀及耐高温热喷涂层。

五、钼

钼在喷涂中常作为粘结底层材料使用,还可以用作摩擦表面的减摩工作涂层,如活塞环、刹车片、铝合金气缸等。

六、管状丝材

国内外已采用管状丝材作为电弧喷涂材料,我国已应用 3Cr13、4Cr13、7Cr13 等管状丝材作为耐磨喷涂材料。

根据电弧喷涂使用双丝的特点,可以选用不同材质的丝材,甚至分别改变丝材直径与送丝速度以得到一系列伪合金涂层。伪合金涂层的组织结构是两种组成材料的机械混合物,也有少量新合金或金属间化合物存在,因此伪合金涂层兼备两种组成材料的性能与特点。这可以适应一些零部件复杂的使用条件而受到重视。

电弧喷涂丝材的主要技术指标是材料成分、尺寸规格、表面状态。电弧喷涂要求丝材表面光滑、无氧化、无油脂和其他污垢,不允许有较严重的表面缺陷。丝材允许的直径误差应在 0 ~ -0.06mm 间。丝材盘绕不允许有折弯及严重扭曲。

第五章 等离子弧喷涂技术

第一节 等离子弧喷涂原理及特点

等离子弧喷涂是以等离子弧为热源的热喷涂。等离子弧是一种高能密度热源,电弧在等离子喷枪中受到压缩,能量集中,其横截面的能量密度可提高到 $105\text{W}/\text{cm}^2 \sim 106\text{W}/\text{cm}^2$,弧柱中心温度可升高到 $15000\text{K} \sim 33000\text{K}$ 。在这种情况下,弧柱中气体随着电离度的提高而成为等离子体,这种压缩型电弧为等离子弧。根据电源的不同接法,等离子弧主要有三种形式:非转移型等离子弧,转移型等离子弧,联合型等离子弧,如图 9-5-1 所示。

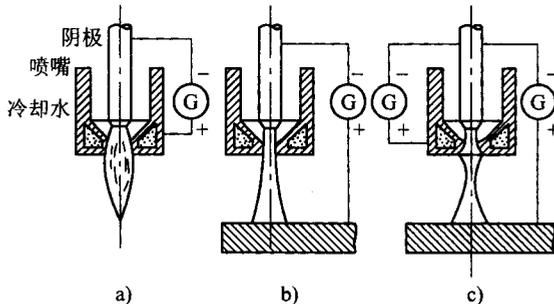


图 9-5-1 等离子弧的形式

a) 非转移型等离子弧 b) 转移型等离子弧 c) 联合型等离子弧

图 9-5-2 是等离子弧喷涂原理示意图。图的右侧是等离子体发生器又叫等离子喷枪,根据工艺的需要经进气管通氮气或氩气,也可以再通入 5%~10% 的氢气。这些气体进入弧柱区后,将发生电离,成为等离子体。由于钨极前枪体有一段距离,故在电源的空载电压加到喷枪上以后并不能立即产生电弧,还需在前枪体与后枪体之间并联一个高频电源。高频电源接通使钨极端部与前枪体之间产生火花放电,于是电弧便被引燃。电弧引燃后,切断高频电路。引燃后的电弧在孔道受到三种压缩效应,温度升高,喷射速度加大,此时在前枪体的送粉管中输送粉状材料,粉末在等离子焰流中被加热到熔融状态,并高速喷射在零件表面上。当撞击零件表面时熔融状态的球形粉末发生塑性变形,黏附在零件表面,各粉粒之间也依靠塑性变形而互相连接起来,随着喷涂时间的增长零件表面就获得了一定尺寸的喷涂层。

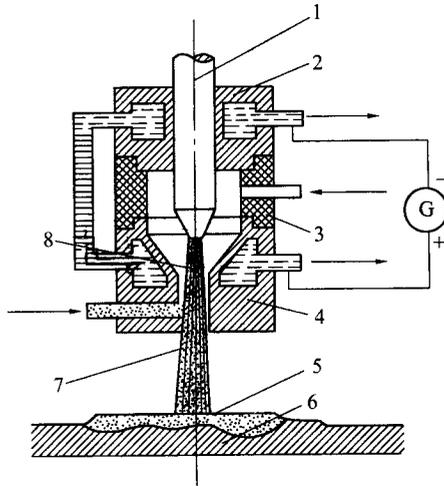


图 9-5-2 等离子弧喷涂原理图

1—阴极 2—阴极夹头 3—绝缘体 4—喷嘴 5—喷涂层;
6—工件 7—等离子弧焰流 8—等离子弧

等离子弧喷涂有以下主要特点。

(1) 零件无变形,不改变基体金属热处理后的性质。因此,对一些高强度钢材以及薄壁零件、细长零件可以实施喷涂。

(2) 涂层的种类多。由于等离子焰流的温度高,可以将各种喷涂材料加热到熔融状态,因而可供等离子弧喷涂用的材料非常广泛,从而也可以得到多种性能的喷涂层。

(3) 工艺稳定,涂层质量高。在等离子弧喷涂中,熔融状态粒子的飞行速度可达 $180\text{m/s} \sim 480\text{m/s}$,远比氧-乙炔焰粉末喷涂时的粒子飞行速度 $45\text{m/s} \sim 120\text{m/s}$ 高。等

离子喷涂层与基体金属的法向结合强度通常为 40MPa ~ 70MPa ,而氧 - 乙炔焰粉末喷涂一般仅为 5MPa ~ 10MPa。

此外 ,等离子弧喷涂还和其他喷涂方法一样 ,具有零件尺寸不受限制 ,基体材质广泛 ,加工余量小 ,可强化普通基材零件表面等优点。

第二节 等离子弧喷涂设备

等离子弧喷涂设备由电源、控制柜、喷枪、送粉器、循环水冷却系统、气体供给系统等部分组成。等离子弧喷涂需要的辅助设备有空气压缩机、油水分离器和喷砂设备等。目前我国已能生产多种型号的成套等离子弧喷涂设备。

一、等离子喷枪

喷枪是等离子弧喷涂设备的核心装置。根据用途的不同 ,可将等离子喷枪分为外圆喷枪和内孔喷枪两大类 ,外圆喷枪主要用于零件外圆表面的喷涂 ,也可用于直径较大的浅内孔表面的喷涂 ;内孔喷枪用于较深内孔表面的喷涂。它们的最大功率和应用范围见表 9 - 5 - 1。

表 9 - 5 - 1 各种型号喷枪的最大功率和应用范围

型号	最大电流	最大功率(kW)		喷涂范围(mm)	
	(A)	Ar	N ₂	可喷涂最小孔径	喷涂深度
PQ - 1SA1JA	1000	80		外表面(平面、外圆、曲面等)	
PQ - 1NA	500	40		102	500 ~ 700
PQ - 2NA	500	37.5	38.5	60	450 ~ 600
PQ - 3NA	500	30	40	45	450

等离子喷枪中最关键的部件是喷嘴 ,其次是钨极(阴极)。

喷嘴是非转移型等离子弧的阳极 ,温度很高的弧柱通过喷嘴内壁喷出 ,因此喷嘴内壁将要承受大量的热量。为了不使喷嘴过热及熔化 ,需要用高导热率的紫铜制造 ,并要用水流直接强制冷却。

阴极应考虑材料的选择、形状和尺寸、冷却方式等。

阴极材料的选择与工作气体有关。用氩、氮、氦等工作气体时 ,过去常用钨钨极(含

氧化钍 1.5% ~ 2%)代替钨极,近年来多用铈钨极(含氧化铈 2% ~ 3%)代替钍钨极。阴极(电极)端部几何形状见图 9-5-3。

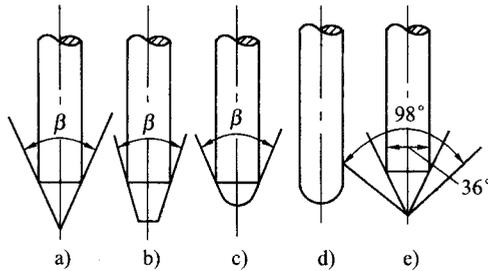


图 9-5-3 电极端部的几何形状

二、电源及控制柜

(一)电源

等离子弧喷涂对电源的要求是：

(1)具有正常实施喷涂的电功率,并能进行调节。目前我国生产的等离子弧喷涂电源,其额定功率有 40kW、50kW 和 80kW 三种主要规格。

(2)具有一定的空载电压使起弧方便。通常用氮气起弧时,穿戴电压应不低于 190V。

(3)具有陡降的特性。

(二)控制柜

等离子弧喷涂控制柜的主要作用是向等离子喷枪供应冷却水、工作气、送粉气、工作电流及高频电流,能方便地调节水、气和电,并加以显示。控制柜中还备有各种保护装置,保证全套设备正常安全地工作。该装置还带有误操作保护装置,可有效地防止由于误操作而可能引起的事故。为了提高生产效率和保证涂层质量稳定,装置在自动操作时,能保证喷枪在最好条件下起弧和灭弧,参数稳定,重复性好,能很好地满足喷涂工艺要求,并为实现全自动化喷涂提供了有利条件。

三、送粉器

送粉器的作用是向等离子喷枪均匀、定量地输送喷涂粉末。对送粉器的主要技术要求是送粉量准确度高、送粉量调节方便,以及对粉末粒度的适应范围广。

第三节 等离子弧粉末喷涂工艺参数

常用喷涂粉末分为 纯金属粉末、合金粉末、自熔性合金粉末、陶瓷粉末、复合粉末、塑料粉末等。

最常用的气体有氮气、氩气,有时为了提高等离子弧焰流的焓值,在氮气或氩气中可分别加入 5%~10% 的氢气。喷涂所用的气体要求具有一定的纯度,否则钨极很容易烧损。氮和氩要求纯度不低于 99.9%。氩气不低于 99.99%。送粉气体一般选择价格便宜的氮气。

等离子喷涂工艺的可变参数很多,这些参数都会影响到涂层质量,如图 9-5-4 所示。常用参数见表 9-5-2。

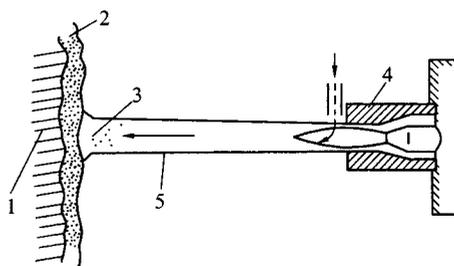


图 9-5-4 等离子喷涂过程的重要参数

- 1—工件(温度、应力控制、冷却速度); 2—涂层;
 3—粉末(粉粒形状和粒度分布、成分均匀性,在等离子射流中停留时间、送粉位置、送粉气流);
 4—等离子喷枪(喷枪与工件相对运动、喷枪至工件距离);
 5—等离子体(气体成分、热焓、温度、速度、环境气氛)。

表 9-5-2 常用工艺参数选择表

常用工作气体流量(m^3/h)	送粉气体流量(m^3/h)	常用功率(kW)	工作电压(V)	喷嘴端面与基体表面距离(mm)	喷枪移动速度(m/min)	喷涂角度($^\circ$)
1.8~3.0	0.36~0.84	20~35(在功率一定时,尽可能选高电压,低电流)	(工作气体: $\text{N}_2 + \text{H}_2$) 80~120, (工作气体: Ar) 50~90	(自熔性合金粉末) 100~160 (陶瓷粉末) 50~100	5~15	等离子焰流轴线与被喷涂工件夹角 90~45

第六章 火焰粉末喷熔及重熔技术

第一节 火焰粉末喷熔的原理及特征

一、火焰粉末喷熔原理

火焰粉末喷熔是利用氧气-燃气火焰或其他热源加热工件及其表面的自溶性合金粉末涂层,在工件表面不熔化的情况下,将涂层熔化并润湿于工件表面,通过液态合金与固态工件表面的相互熔解与扩散,形成一层牢固的呈焊合状态的焊层。

火焰粉末喷熔包括两个过程,即:喷涂过程和涂层熔化焊合过程(重熔过程)。

喷涂过程通常采用粉末火焰喷涂方法,也可使用等离子喷涂甚至粘合剂冷涂方法,其目的是在基体表面得到自溶性合金粉末粘附涂层。

重熔是使涂层再次熔融,在基体表面涂层重结晶的冶金过程。重熔的目的是得到无气孔、无氧化物夹渣,与基体表面焊合的喷熔层。

在重熔过程中,熔融的自溶性合金中的硼硅等元素与涂层和基体表面的氧结合形成一种硼硅酸盐熔渣,浮在液态合金表面,并排除液态合金中的气体。在液态合金表面的这层熔渣,可使液态合金免于氧化,起到保护焊层作用。当自溶性合金充分熔化并完全润湿金属基体表面时,液态合金与固态基体表面发生相互熔解与扩散,在液态合金与基体界面上出现一面互熔区,产生了熔点较基体低的合金组织,其成分和喷熔层合金不完全相同,是喷熔层与基体之间的过渡层。过渡层的存在使得合金喷焊层与金属基体之间

形成牢固的冶金结合。

二、火焰粉末喷熔材料及要求

火焰粉末喷熔材料为各类自熔性合金粉末,包括镍基、钴基、铁基、铜基及含 WC 型镍基、钴基、铁基等自熔性合金粉末。为了获得较理想的喷熔层,火焰粉末喷熔材料应满足以下要求。

(1)具有较低的熔点、自熔性合金粉末的熔点必须低于基体金属。火焰粉末喷熔常用的合金粉末熔点范围为:①镍基自熔合金,950 ~ 1100℃;②钴基自熔合金,1050 ~ 1150℃;③铁基自熔合金,1100 ~ 1200℃;④铜基自熔合金,900 ~ 1060℃;⑤含 WC 型自熔合金,960 ~ 1250℃。

(2)具有良好的自熔性。火焰喷熔过程,实际上是个特殊的冶金过程,这个冶金过程的主要任务就是完成脱氧任务。自熔性就是指在粉末喷涂后的重熔过程中有自脱氧作用。由于合金粉末中的硼、硅与氧亲和力很强,因而在重熔过程中,能与涂层中的氧,工件表面氧化物中的氧化合而生成 B_2O_3 和 SiO_2 。它们能与其他金属氧化物一起,形成硼硅玻璃渣而熔融上浮,这一层玻璃渣起到保护喷熔层不被氧化的作用,从而获得致密的喷焊层。

(3)具有良好的润湿性。润湿性是熔化的合金在基体表面上铺散开的能力。有较好的润湿性才能形成合金与基体的良好熔解和扩散条件。

(4)具有较宽的液-固相线温度范围。

(5)粉末具有良好的球形度和适当的粒度。粉末的形状和粒度适当,可以保证在喷涂过程中送粉流畅、均匀,并有利于保证粉粒被均匀加热,以避免出现粉末的过烧、氧化严重或加热不足等现象。

(6)粉末与基体的膨胀系数应尽量接近。一般自熔合金粉末的膨胀系数均比普通钢材基体大,所以在可能的条件下,应尽量选用膨胀系数与基体膨胀系数接近的粉末,否则容易引起龟裂与剥落。

(7)粉末含氧量应低,不能有渣。随着粉末中氧含量及渣的提高,粉末的自熔性就随之下降,致使喷熔层容易产生气孔和夹渣,影响喷熔层质量。

三、火焰粉末喷熔分类及特点

火焰粉末喷熔按操作工艺可分为一步法喷熔和两步法喷涂加重熔工艺。两步法工艺根据重熔方式又可分为火焰加热重熔和其他热源加热(如:感应加热重熔、炉内加热重

熔及激光加热重熔)。

一步喷熔是喷粉与熔化粉末涂层工序在同一操作过程中进行,即边喷边熔的方法。一步法喷熔的优点是对基体输入热量小,基体变形小,喷焊速度快、粉末利用率高,喷焊厚度可以很大。其缺点是喷焊层表面不平整,一步法喷熔适合于大工件的小面积或不规则表面的喷焊。

两步法工艺是指喷涂粉末和熔化粉末涂层分两步进行,即先喷后熔的方法。两步法工艺的优点是喷熔层表面光滑平整,均匀一致。缺点是基体输入热量大,变形大,基体组织会发生变化。两步法工艺适用于大面积、规则的工件表面。

火焰粉末喷熔与其他热喷涂和喷焊方法比有如下特点:

(1)喷熔层性能优良,其表面平整、光滑、焊层几乎无孔隙,与基体结合强度高、耐磨、耐蚀、抗氧化等性能优于喷涂及一些喷焊层。

(2)设备简单、投资少、便于推广应用。

(3)设备操作简便,工艺易于掌握。

(4)火焰粉末喷熔工艺适应性强,不受工件批量、形状、大小的影响,无论是在车间内,还是工件使用现场,都可以进行喷熔施工。

(5)用途广泛,既可进行已磨损、腐蚀的机械零部件修复;也可用于机械零部件新品的表面强化,喷熔层厚度可在较大范围内控制。

(6)只能使用自溶性合金和用于熔点高于粉末材料的金属基体。一般工件都存在加热变形问题。

四、火焰粉末喷熔设备

其设备组成与火焰粉末喷涂一样,只是在喷枪基础上再增加重熔枪。但大多数粉末火焰喷涂枪都可用于二步法喷焊重熔(称为两用枪)。在辅助设备上要增加必要的加热和缓冷装置,以有效控制重熔过程中及其后工件的温度变化。

采用一步法喷熔工艺时,只需氧化、乙炔供给装置和喷熔枪等。因而设备简单、移动方便。

喷焊枪是进行火焰粉末喷熔的主要设备。这既可用于一步法喷熔工艺,也可用于二步法工艺。喷熔枪普遍采用燃烧温度高的氧气—乙炔火焰。按氧气与乙炔的混合方式,喷熔枪分为射吸式和等压式两类。目前多采用射吸式。

喷熔枪结构与一般氧—乙炔焊枪不同,主要区别在于附加了粉末送给装置和粉罐。喷熔枪送粉方式主要为枪内混合气送粉和枪内氧气送粉两种,如图9-6-1所示。

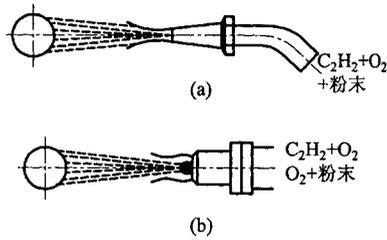


图 9-6-1 喷熔枪送粉方式示意图
(a)混合气体送粉 (b)单独氧气送粉

第二节 火焰粉末喷熔及重熔工艺

一、火焰粉末喷熔工艺流程

火焰粉末喷熔工艺流程如图 9-6-2 所示。

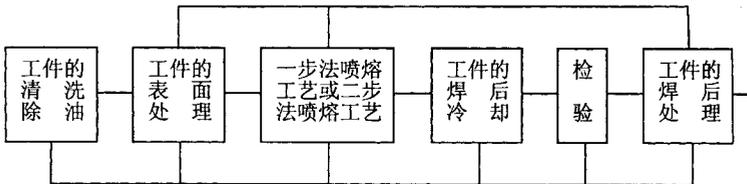


图 9-6-2 火焰粉末喷熔工艺流程

二、喷熔前准备

(一) 制订具体的喷熔工艺

根据喷熔工件的材质、形状、大小及使用要求,确定喷熔材料,制订详细具体的喷熔工艺,包括:①基体预处理方法、表面要求。②基体预热温度。③确定用一步法还是二步法及二步法重熔方式。④喷熔后冷却工艺方法。

(二) 设计喷熔层厚度

对修复件,若不需要机加工,则喷熔到原来尺寸即可。若需机加工,涂层厚度应留 0.25 ~ 1mm 的加工余量,通常一步法喷熔加工余量应留大些,二步法可留小些。

对新件作强化保护,首先应考虑经济价值,设计厚度一般只要超过允许磨损量的 $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ 加工余量。

采用二步法喷熔工艺时,喷熔层用粉量计算方法与喷涂层相同。但设计喷涂层厚度,应考虑重熔后喷涂层约有20%的收缩量。

(三)设备准备

应根据工件大小,喷熔部位面积、涂层厚度及采用的喷熔施工工艺,选择适宜的喷熔方式及重熔枪。

对于小型工件喷熔,宜选用中小型喷焊枪。对大型工件大面积喷熔,宜选用二步法,选用大功率重熔枪对工件加热和重熔,必要时采用多把重熔枪加热重熔或采用大功率燃烧器如煤气、液化气燃烧器、电加热炉等进行预加热重熔。

(四)粉末准备

一般喷熔前应对粉末进行 120°C 左右1h烘干处理,依据喷熔工艺方法,还需对粉末进行必要的筛分。

对一步法喷熔,粉末粒度应偏细,一般应细于250目。二步法喷熔工艺粉末粒度应偏粗,适宜的粒度范围为 $0.106 \sim 0.050\text{mm}$ ($-140 \sim +300$ 目)。

(五)工件表面准备

同其他热喷涂一样,喷熔前工件表面一定要经过预处理。但表面要求可低于喷涂件的表面处理等级,但至少达到表面无油、无锈、无氧化皮和其他硬质颗粒。

三、一步法喷熔工艺

一步法喷熔的操作程序和工艺要求如下:

(一)预热工件

首先是根据零件大小、材质及粉末的不同类型选择预热温度,一般为 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$,对于小件、薄件,预热温度可低些,预热温度不宜过高。其次为减少预热过程中的氧,预热的火焰宜用微碳化焰。对于某些含有易氧化元素(如硅、钛)的金属件预热温度应更低。

(二)预喷保护层

对于大面积喷熔工艺,为了防止零件表面在喷熔加热过程中氧化,提高喷熔层质量,可在预热温度达到 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 后,立即在待喷熔表面上均匀地喷上一层约 $0.1 \sim 0.3\text{mm}$ 厚粉末。这层粉末可防止随后喷熔过程中由于局部高温引起的氧化。

(三)喷熔施工

在预喷一层保护性粉末后,再用中性或微碳化火焰加热工件,保持喷嘴至工件表面

距离约 50 ~ 100mm 使工件表面温度局部达到或接近粉末熔点约 800 ~ 950℃, 按动粉末开关, 粉末立即喷洒到工件表面。由于基体预热温度较高, 当火焰接近工件表面时, 到达工件上的粉末立即达到熔化温度, 形成熔融状态的喷焊层。根据粉末的熔融情况及对喷熔层的厚度要求, 移动喷枪火焰, 不断地送粉和熔化。这样周期性进行喷粉→熔化→移动喷枪火焰过程, 直到全部表面喷熔施工完成为止。

四、二步法喷熔及重熔工艺

二步法喷熔工艺流程是工件预热→喷涂→重熔

(一) 预热

同一步法一样, 预热温度一般为 250 ~ 300℃。视工件的大小、部位、材质而定。对大件、大面积或膨胀系数大, 抗氧化性能好材质的工件, 预热温度应高一些。对平板、极小件及薄片, 预热温度可偏高一些, 用粗化表面(如: 砂轮打磨等方法)法增加粉末层与工件表面的结合力, 使涂层不至于在重熔前脱落下来。

(二) 喷涂

当预热温度达到后, 即可喷涂自熔性合金。二步法喷熔时, 通常采用高效粉末喷枪, 例如 SPE - 2000 及 SPE - E 型等粉末喷枪, 可选用喷涂效率高的梅花嘴喷涂。

与一步法工艺一样, 应预先在待喷表面上喷涂 0.2 ~ 0.3mm 的保护性涂层, 然后多次来回喷涂, 直到达到所需厚度, 最好每道最大厚度不超过 0.2mm。多次薄层覆盖即有利于控制涂层厚度均匀性, 也利于减少涂层的内应力。

(三) 重熔

喷涂完毕, 工件温度一般已达到 200 ~ 400℃, 最好立即进行重熔处理, 重熔方式一般采用火焰重熔, 借助重熔枪来完成, 也可采用感应重熔, 或炉内重熔及激光重熔。

五、火焰粉末喷熔后工件的冷却措施

喷熔时工件受热温度高, 而一般自熔性合金的膨胀系数都偏高(如高硬度(40HRC)镍基自熔性合金为 $14 \sim 16 \times 10^{-6} \text{ mm}/\text{℃}$)脆性大。若工件和喷熔层从高温急剧变冷, 由于热应力大, 特别是某些马氏体不锈钢在冷却过程中发生相变, 使体积增大, 易使工件和喷焊层产生裂纹缺陷。因此完成喷熔层后, 必须视情况采用空冷, 随炉冷却或其他保温冷却措施。

第三节 火焰粉末喷熔工艺的应用

火焰喷熔层与基体间结合为冶金结合,结合强度大大高于其了各类喷涂层,而且焊层致密,无孔隙。因而具有优异的耐磨、耐蚀性能,广泛用于承受金属间摩擦磨损、磨粒磨损、腐蚀磨损或强烈冲击及其他磨损负荷下工作的零部件的表面强化保护及磨损修复,它的典型应用主要分以下几类。

一、喷熔层硬度低于 30HRC

主要用于冷却金属管内模表面,玻璃等模具表面,铸铁、铸钢件缺陷(如裂纹、疏松、气孔等)的修复,钢轨表面等修复和强化。

二、喷熔层硬度介于 30 ~ 55HRC

主要用于水轮机叶片抗气蚀,给水调节阀阀座和阀芯表面强化;各种机械密封环表面强化;泵柱塞耐蚀耐磨强化,齿轮修复等零部件。

三、喷熔层硬度介于 55 ~ 62HRC

主要用耐硬面磨损、磨粒磨损等,如轧钢输送辊表面强化,轧辊修复,模具芯棒强化;拉丝机辊强化,塑料挤型机螺杆修复或强化,螺旋输送叶片强化,抽油杆表面强化等。

四、喷熔层硬度大于 62HRC,且焊层中含 25% ~ 50% WC

主要用于耐磨粒磨损,如碎煤机、破碎机、磨粉机的易磨损零件强化,犁铧等农机具零件强化,烧结风机叶轮表面强化,排粉机叶片表面强化等。

第七章 零件喷涂后的处理技术

第一节 概 述

涂层表面的粗糙度因喷涂方法和喷涂材料不同而异。有些零件要求高精度的表面则需要进行机加工;为使零件在喷涂后达到所需要的尺寸,去除余量,也需进行加工。此外,还可采取多种方法改善涂层性质、避免涂层在使用中产生缺陷。

第二节 手工打磨

用油石、砂纸、布抛光的手工方法打磨喷涂后涂层表面的处理方法,可适用于软的金属层(锌及铝除外)或不适合机械加工的外形特殊的零件,速度虽慢,但也能改善涂层表面粗糙度。选择适当的磨粒,还可将陶瓷和金属陶瓷层打磨到光亮。

第三节 车床切削

车床切削适合轴、管材和圆柱形工件加工,切削参数可根据涂层材料及刀具材料来

选择。例如表 9-7-1 所示为不同材料的切削参数。

表 9-7-1 切削参数

涂层材料	碳化物刀具		高速钢刀具	
	切削速度 ,mm/min	进刀量 ,mm/r	切削速度 ,mm/min	进刀量 ,mm/r
铁基	0.15 ~ 0.89	0.03 ~ 0.08	0.25 ~ 0.51	0.08 ~ 0.13
铝基	1.30 ~ 1.80	0.05		
铜基	1.50 ~ 1.80	0.05 ~ 0.08	0.51 ~ 0.20	0.08 ~ 0.13
镍基	1.30 ~ 1.50	0.05	0.51 ~ 0.20	0.08 ~ 0.13
其他(铅、锡、锌等)	0.045 ~ 0.06	0.08 ~ 0.18	0.076 ~ 0.106	0.05 ~ 0.10

对于硬度高的涂层材料如钴包碳化钨或陶瓷表面的精加工,一般采用磨床磨削加工(用碳化硅砂轮)。为了防止涂层在磨削过程中产生微裂纹,注意进刀量要小于 0.025mm/r,砂轮的速度以 25~30mm/s 为宜。对自熔合金涂层可以用车削亦可以用磨削加工。

第四节 涂层的封孔处理

热喷涂涂层,不论何种生产工艺及喷涂材料,均存在不同程度的孔隙。一般金属涂层的气孔率(又称为孔隙度)是 1%~8%;陶瓷涂层可达 13%左右。这种孔隙呈开口状态(孔隙由涂层内部通向涂层表面外)及闭口状态(在涂层内部分散存在)。这种开孔对于一些零件需要防腐蚀功能的防护是很不利的,腐蚀性的工作气体或液体在零件工作时就会通过涂层渗入到零件基体,影响了零件的工作寿命,对于导电或绝缘功能的涂层来说,由于腐蚀介质的渗入则改变了性能。有的涂层材料为铝、锌,由于孔隙的存在,使表面积增大,加速了涂层自身在腐蚀介质中的消溶。这样,对于孔隙的密封是长期致力探讨的问题,方法简述以下几点。

1. 最简单的方法 也是不彻底的原始的方法,是对硬度低的软金属采取机械密封,对涂层进行辗压或喷丸的方法,依赖涂层自身变形来缩小小孔隙及堵塞开口孔隙。

2. 重熔处理 就是使涂层再次熔化,消除大多数的孔隙,提高了致密度。对于自熔合金经过重熔还把氧化物通过造渣而去除,所以这种后处理是需要的。自熔合金涂层重熔后,涂层将有 20%的收缩,重熔的温度是根据合金的熔化温度(如镍基自熔合金熔点,一般在 1100℃左右),把它加热至固相线与液相线之间的温度。实际操作中,见到涂层颜

色突然产生反光即可。

重熔的方法,最普通的是采用火焰重熔(氧乙炔或氧丙烷火焰),火焰重熔枪的功率比较大,如国内产品“SFH-C”重熔枪(上海喷涂机械厂生产)等。需要注意的是重熔前对有的基体金属必须进行预热,且要预热透(如高碳钢要预热到 315°C 左右),重熔时要掌握好移动的速度:慢到使重熔区有足够的加热重叠,快到防止下凹。同时,重熔之后应缓冷,防止裂纹产生。除火焰重熔枪之外,还有采用高频重熔设备进行重熔的(功率 40kW ,可重熔高硬度耐磨合金,瑞士卡斯特林-厄特蒂国际公司北京咨询示范与培训部销售),也有在炉内进行重熔的,虽使用不普遍,但加热温度、冷却、气氛可控制。适用于平板组件、不规则外形零件、薄涂层零件。

3. 涂料涂敷 采用粘度小、不快干的涂料,如聚氯乙烯、环氧树脂等,使其直接涂在清洁与干燥的涂层表面上,涂料渗入涂层的气孔和裂缝中,经过自然干燥或固化热处理(一般 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$),以达到涂层封孔的目的。目前,国内报道与市售的涂料(又称为封孔剂)是很多的,均用于涂层工作温度不太高的情况。表9-7-2为举例说明。除此之外,还有石蜡与油脂等。

表 9-7-2 涂料(封孔剂)使用例举

用 途	封 孔 剂
钢铁基体、铝、锌涂层防腐蚀密封	聚氯乙烯树脂、酚醛树脂、改性环氧酚醛或聚氨酯树脂
高温($< 480^{\circ}\text{C}$)抗氧化气氛	硅树脂
陶瓷涂层 低温($100\sim 290^{\circ}\text{C}$) $< 480^{\circ}\text{C}$	惰性石蜡或液态酚醛树脂、环氧树脂 硅树脂
铝和镍铬合金涂层(870°C)	含铝的煤焦油
淡水或海水防蚀	煤焦油环氧树脂

4. 高温无机密封剂封孔处理 这是一种新的、渗透性好的高温使用(1000°C 以上)无机密封剂。通过特殊的工艺,使涂层中的孔隙内充满了耐高温、耐腐蚀的陶瓷相-氧化铝或氧化硅。由于陶瓷相的熔点高,所以封闭处理后的涂层零件可在高温条件下长期工作,不仅耐蚀性强,且耐磨。图9-7-1及图9-7-2是火焰喷涂层中经高温无机密封剂封孔处理后的显微结构,孔隙中的白色物为氧化铝,白灰色者为氧化硅。涂层在15%盐酸内及10%的盐液中经过600h的试验,900 $^{\circ}\text{C}$ 下100h的高温抗氧化试验,均获明显的效果。



图 9-7-1 氧化铝密封剂(×800)



图 9-7-2 氧化硅密封剂(×800)

第五节 涂层的高温扩散处理

高温扩散处理,是使涂层的元素在一定温度下原子激活,向基体表面涂层内扩散,以达到涂层与基体之间形成半冶金结合的一种处理方法。如最近研制的航空发动机的定向凝固叶片防护涂层,就是用低压等离子喷涂 $M\text{CrAlY}$ 涂层之后,经约在 1200°C 的高温真空下扩散处理,在叶片基体的表面存集了涂层的各个元素,不但增加了涂层与叶片界面的结合强度,同时亦提高了叶片的高温耐腐蚀的能力。

第六节 热等静压处理

热等静压处理,又称之 HIP 处理。它是将带涂层的零件放入高压容器中,充入氩气后,加压加温的一种处理方法。它能使涂层及零件基体金属内存在的缺陷如气孔、铸件缩孔、裂纹等受热受压后得到消除及改善,进而提高了涂层的质量及强度。

目前国内等静压处理的设备,因为容器的体积小,还不适合对稍大尺寸零件处理;且生产效率低,设备费用又高,故一般不用此作为常规处理手段,而只适用于高精尖具有研究性质的小零件。

第七节 激光束处理

激光束辐照的能量密集,用它作为热源加热或重熔涂层,可使涂层中的微气孔、微裂纹消除,表面光滑,与零件基体表面形成冶金结合,提高了涂层的抗磨损与耐腐蚀性能。它还具有与一般重熔(火焰或等离子重熔)不同的地方是在基体粘结区域内,薄层的熔化与浸渗可以不熔化基体表面。激光处理的方法只适于小型零件或研究试验用,不适于大尺寸零件及大批量生产使用,这是因为目前国内激光发生器的功率不高的缘故。

除了上述的各种涂层后处理的方法之外,还有人用浸渗的办法,即使用低温焊料如铝、锡、银、铜等,在高温高真空下以毛细管作用渗入涂层孔隙,改善涂层的性能。这种喷后处理方法使用较少,亦不适于大面积零件使用。

第八章 涂层的性能及测定技术

第一节 影响涂层性能的因素

对热喷涂涂层的要求是希望它表面平整、致密、成分均匀、不含各种杂质、不存在未熔颗粒及性能达到预定的设计目的。涂层质量的影响因素有很多,除了涂层材料的质量(纯度、成分偏析、颗粒尺寸与形状等)之外,工艺的影响很大(工艺参数、零件表面处理、喷涂气氛等)。工艺因素可直接影响到喷涂材料的熔化程度、飞行速度、与零件基体表面的撞击力、浸润程度、冷凝速度等以及涂层与基体的结合强度、纯度、孔隙、化学物理性能、机械性能等。工艺因素中又以工艺参数最为主要。对火焰喷涂系统来说,选择合适的燃烧气体种类(乙炔、丙烷、丁烷等)及与助燃气体的流量压力相匹配的参数,使其有足够的动能与热能,保证材料的完全熔化与结合。对于电弧喷涂,如等离子喷涂系统来说,主要是要求产生高热焓值的等离子体,使气体(N_2 、Ar、 H_2 等)混合比例正确(一般为使热焓提高,在混合气中加入10%的 H_2)电压电流参数要有最佳组合;此外,由于等离子体虽是惰性气氛,但在枪口外,因有湍流作用,氧气会卷入,易使颗粒材料氧化(有人测定,离喷嘴距离100mm处,氧气含量为90%),故需正确的喷涂距离及良好的喷涂气氛(低真空、或充保护气)。热喷涂所设计的每台设备,都是经过工艺参数的摸索及定型的,确定了最佳的工艺参数,同时也保证了参数的可调性与精确性。但这并不是说所有喷涂材料都一概而论,仍需根据自己的具体情况,进行工艺参数的选择,尤以对自行研制的设备更是要大量摸索试验。

第二节 涂层的微观分析

一、金相显微分析

其目的就是检查涂层中颗粒的熔化状态(颗粒全部熔化、未熔或半熔);涂层有无裂纹存在(热应力作用所致);涂层的相分布(均质或非均质);氧化物的存在与分布、含量;涂层的实际厚度与均匀度;涂层内部孔隙的尺寸大小、含量及分布;涂层与基体之间界面的结合状态、基体表面在喷涂前处理的程度(污垢、残存砂粒、粗化程度)等。根据上述目的,对于不同的喷涂材料有不同的判别,用金相显微观察的方法,可根据显微放大的金相组织照片($\times 200$ 或 $\times 250 \times 50$)进行分析。这种方法可对陶瓷、金属、合金、金属陶瓷、塑料及混合物等涂层进行评价,由此可以控制和调整喷涂这些材料的工艺。图 9-8-1 中所示为等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层的显微结构,由图可以看到,下面白色的基体金属 (TC_4) 与上面的涂层之间结合属于机械性结合;基体表面经粗化(喷砂)处理;介面清洁,无垢、无残砂;涂层呈层状、带状组织;颗粒熔化程度好;涂层中黑点处为孔隙等特点。

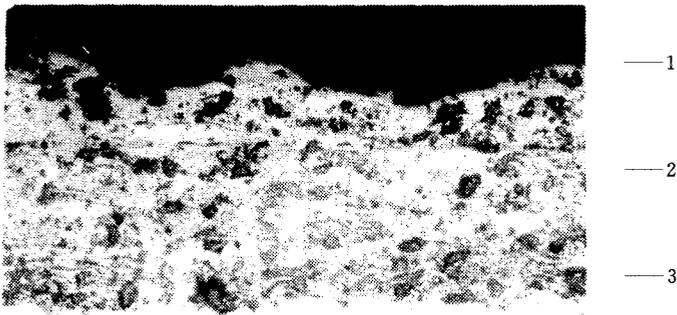


图 9-8-1 等离子喷涂的 Al_2O_3 涂层($\times 200$)

1—镶嵌试样的胶木 2— Al_2O_3 涂层 3—基体(TC_4)

因为有涂层,故在制做金相试样时,为防止砂轮切割样品对涂层撕裂的影响,需采用线切割方法。对带陶瓷的脆性材料的不导电涂层试样,亦可采用线切割的方法(因涂层

虽不导电,但涂层薄,且切向为横断面,仍然可以切断)。试样大小为 $10\text{mm} \times 5\text{mm} \times 3\text{mm}$ 即可,在镶片机上用胶木粉或聚乙烯粉加热压制成 $\phi 22\text{mm} \times 15\text{mm}$ 的试样。研磨样品表面可采用常规方法,用手工或机械转盘(砂纸),磨至镜面后,亦用常规方法抛光(可用金刚石研磨膏或含 Fe_2O_3 的水溶剂, Cr_2O_3 也行)。需要指出的是,抛光后的试样,不同常规,不需要对试样进行腐蚀,直接在光学显微镜下观察与照相。除此观察外,还可以对试样进行扫描电镜观察,由扫描电镜的能谱测定,可以得到涂层及与基体交界面处的元素分布及含量的分析。

二、涂层的相结构分析

喷涂后的涂层材料,在升温加热而后又冷凝的过程中产生的物理化学变化是相当复杂的,其中包括涂层内应力的释放、非晶相的结晶、各相之间的反应与相变、晶粒的生长等。这些复杂的变化使得涂层材料的性能与喷涂前原始材料的物理化学性能有所不同,因此,有必要对涂层试料进行分析。通常对涂层试料(简单地从试样上直接剥离成粉末颗粒或小块状涂层料)进行 X 射线结构分析,即对试料进行 X 射线衍射,可得到谱线图像。

由 X 射线谱图,除可得到相结构外,亦可以得到定量或半定量的分析。如对 Al_2O_3 材料进行分析得知,喷涂前为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及少量的 Fe_2O_3 ,而喷涂后快速冷却时,大部分为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,缓冷则呈 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及少量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

除上述两种微观分析方法外,还用另外一种电子探针(或离子探针)的分析方法,以分析涂层中微区内的元素的含量及分布(试片切割后不需镶片,尺寸稍大些,用金相常规方法磨制试样)。此外,还可以做背散射电子成像,以突出显示每个元素的含量及分布位置的图像。

三、气孔率的测定

测定方法有如下几种。

(一)利用浮力的原理进行测定

将一小块涂层,用极细的金属丝吊在万分之一测量精度的天平上,在空气中称重及埋入烧杯内的水中称重,可以得到涂层体积 V 值,而后再将涂层吹干,埋入烧杯中的煤油内,使涂层孔隙充分吸入煤油后称重。根据煤油的密度得出涂层实际的体积 V_1 (除去孔隙),则气孔率(%)为 $\frac{V - V_1}{V}$ 。这种方法的缺点是只能测定涂层的开口气孔,对闭口的气

孔则无法测定,现今已少用或不用。

(二)比较法

国内冶金部曾对 WC-Co 涂层制定过涂层气孔率的金相显微标准图片($\times 200$)如图 9-8-2 所示。图片中分布的黑点即为涂层孔隙,所标的百分数即为该涂层的气孔率。只要将涂层材料的微观图片($\times 200$)与此图片对比,即可得类比近似值。

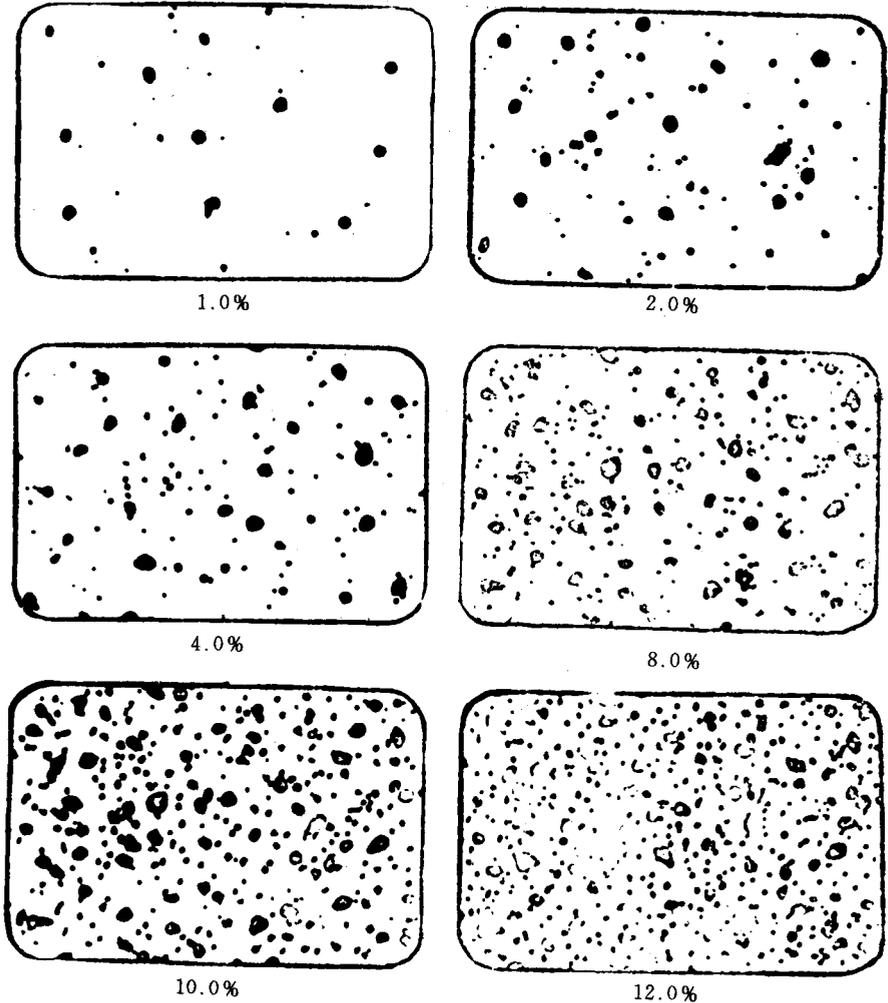


图 9-8-2 (WC-Co)涂层的气孔率($\times 200$)

(三)金相称重法

这是一种简便的近似计算方法,即将涂层部分的金相显微放大($\times 500$)图片整个在百分之一的天平上称重得重量 W ,然后将图片中有孔隙的部分,小心仔细地剪下称重得

W_1 则气孔率(%)为 W_1/W ,或可以将剪去孔隙的剩余部分称重得 W_2 ,则气孔率(%)为 $W - W_2/W$ 。

(四) 测孔仪测定

在北京钢铁研究总院 ,采用意大利生产的“AG-70”型测孔仪测定 ,可测定涂层的孔隙半径大小(Å , $1\text{Å} = 0.1\text{nm}$) ,孔隙体积百分数及分布曲线。

第三节 涂层机械性能的测定

一、涂层硬度的测定

涂层的硬度值是涂层耐磨性能的标志 ,测定方法有宏观方法测定及显微硬度测定(HV)的方法。前者是将涂层表面磨光 ,用表面洛氏硬度计测定(和一般洛氏硬度计不同 ,因涂层薄 ,可防止基体硬度对测定值的影响) ,负荷为 14.7N ,钢球直径 $\phi 1.58\text{mm}$ 。显微硬度的测定是按前文所述方法制成样品 ,在金相显微硬度计(可常温或高温)下测定显微硬度值(HV) ,可以沿涂层横向分布测定 HV 值的变化 ,亦可沿涂层垂直向下往基体金属内测定 HV 值的分布 ,由此可以看出涂层受喷涂过程热处理影响的变化。

二、涂层结合强度的测定

通常测定涂层的结合强度的常见方法有拉伸结合强度、剪切强度及其他测定的方法。

常用的简便测定结合强度(又称拉伸强度)的试样尺寸如图 9-8-3 所示。

在试样的 $\phi 18 \sim \phi 20$ 端面上按热喷涂的正常工艺喷涂所需测定的涂层材料 ,试样的材质为模拟零件的材质 ,涂层厚度为 $0.2 \sim 0.3\text{mm}$ 。正式测定前 ,将两个带涂层的试样用粘合剂(目前采用上海树脂研究所生产的“E-7”胶) ,涂层对涂层对接粘合 ,而后稍风干 ,用夹具固定(以免两试样不在一个中心线上) ,放入烘箱加热固化(3h , 100°C) ,取出(或随炉冷却)后 ,去除试样四周边缘多余的胶(加热后软化流淌至边缘) ,即可取出待测。测定时 ,用 2t 或 5t 拉力试验机 ,上下用夹具将试样二孔用销子与夹具固定 ,开机微速拉伸至两试样断裂分开。拉伸强度 σ_b (MPa)值的计算式为

$$\sigma_b = \frac{F}{S}$$

式中 F ——拉断力；
 S ——(试样)胶拉面积。

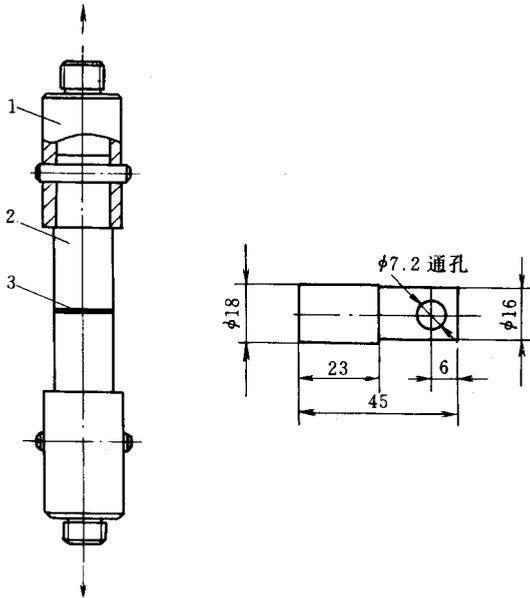


图 9-8-3 拉伸试样

1—夹头 2—试样 3—涂层

拉伸断裂后观察断面有三种可能 (a) 涂层从基体的界面断开, 则测定的是完全的涂层与基体之间的结合强度 (b) 断面在涂层中断裂, 这是涂层自身的结合强度 (c) 往往产生比较多的是断面一部分带有涂层, 一部分暴露出基体, 各个试样只是两者比例不同而已, 在试验中仍统称为涂层的结合强度。

用胶粘涂层拉伸试样的方法的缺点就是在炉中加热固化过程中, 由于胶软化, 使得胶液或多或少地渗入涂层孔隙中, 影响了测量数据的准确性, 所以也有用不粘胶的方法, 如图 9-8-4 所示。将试样加工成中心有内孔的 A 件及与之内孔为滑动配合的 B 件, 使 A 与 B 的两端面处于同一平面, 将此平面进行常规处理并喷涂一层所需测定的涂层, 然后从下面支承 A 件, 垂直向下拉伸 B 件, 当 B 件从涂层处断裂时, 其最大负荷与 B 件端面面积之比即为结合强度。

这种方法的缺点是在涂层很薄时, 则断裂在 B 件的外周边缘产生剪切断裂而不是拉伸性断裂。但此法很少使用。

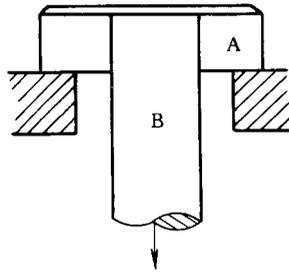


图 9-8-4 涂层的强度试验

三、剪切强度测定

方法亦很多,最简单的方法是将待测物加工成二片长方形的试样,试样的一端中心开孔(便于插销子),二片的另一端各自按常规方法喷一层涂层,用胶搭接粘结涂层部位,加热固化后,用销子安装在拉伸机夹头上进行拉伸,其剪切强度即为最大的拉力与搭接面积之比(如图 9-8-5(a)所示)。此法的缺点除有粘胶的影响之外,还由于拉伸力的方向不是完全在一个中心线上,影响了精确度。为此,可采用如图 9-8-5(b)中所示的方法,将待测物加工成 $\phi 24$ 的圆试样,在其中段的表面上喷涂一层环状的涂层,然后将 A 件压缩到与其为滑动配合的阴模中。将涂层剪切的挤压力与涂层圆柱面积之比即为剪切强度。一般均采用(a)法测定。

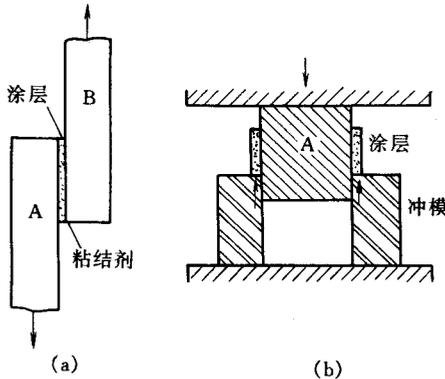


图 9-8-5 涂层的剪切强度试验

四、其他测定方法

其他测定涂层机械性能的方法也有很多,主要有如下几种。

(一) 落球试验

将试样加工成正方形板(如 $80\text{mm} \times 80\text{mm} \times 1\text{mm}$),一个面喷上涂层,固定在底座上,用离其一米高处的重球(钢制),自由落体撞在涂层表面,测定使涂层破坏的落球次数,以此评价涂层与基体的结合程度好坏。

(二) 弯曲试验

目的是测定涂层与基体结合的状况。弯曲试样尺寸为 $120\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$,一个面上喷涂层。试验时,涂层面朝上,试样两端压在支点处,在其背部中心加压往上顶,使试样向上凸弯。当涂层第一次出现裂纹时,即停止加压,测定试样的弯曲率,以此评价涂层与基体的结合程度。

(三) 抗折强度测定

将脆性涂层料(陶瓷),做成一段方形细条,放在抗折仪的二端支点上,中间加压使材料断裂,其压力与断面面积之比即为抗折强度。

(四) 杯突试验

在杯突机上试验,用直径为 20mm 杯口直径为 27.5mm ,以 $10\text{mm}/\text{min}$ 的速度,在试样无涂层的背面,将钢球向涂层面方向压入,压入深度视基体和涂层而异(一般为 7mm)。观察突出部分涂层被破坏的状态来评价涂层与基体之间的结合程度。

(五) 摩擦试验

在两个圆形的对偶试样上,端面(一面)分别喷涂层(或喷一个),在摩擦试验机上以一定转速对偶加压磨合,一定时间磨合后测其磨损量,以此判别涂层件与对偶件的摩擦性能,即耐磨程度。

第四节 涂层的热性能测定

一、隔热性能

测定在一定的时间内,涂层阻挡热对基体传导的能力。将方形试样(尺寸视具体情况定,如 $80\text{mm} \times 80\text{mm} \times 2\text{mm}$)的一个面上喷涂层(隔热涂层如陶瓷),在试样背面的中心处焊上片状热电偶,涂层表面贴附点状热电偶。用煤油燃烧的喷嘴对着涂层表面喷射火焰,根据工作条件,确定燃烧参数,使涂层表面达到预定的温度。随着燃烧的进行,每

隔一定时间测定基体金属背面温度的变化,作出曲线,由此判定涂层的隔热效果。

二、热振试验

涂层试样受到交变温度热应力的反复作用会产生开裂或剥落,测定涂层最后被破坏时交变温度的承受次数,即为热振试验。如将涂层试样放在火焰或炉子中加热到一定温度(视具体要求确定),马上取出(亦可保温一段时间)置入空气中或冷却介质中(如水)冷却,冷却后又重复加热,做时每次观察涂层是否已开裂或剥落,记下“加热-冷却”的次数。次数愈高,则涂层抗热振性能愈好。

三、耐热试验

将涂层试样直接放入炉子或火焰中加热,根据工作条件确定加热的温度与时间,直至涂层破坏,测定的加热时间即为涂层的耐热性。

第五节 耐腐蚀试验

一、高温抗氧化试验

将试样加工成长方形小片,分为三组:无涂层的裸样,有涂层的及有涂层经封孔的试样。放入小坩锅或瓷舟内(每个容器放一片),干燥后,在常温下用万分之一天平称重,再放入箱式炉中按要求确定的温度下加热(如 900°C 、 1000°C 、 1200°C)一定时间后取出,冷却后再次称重,或到达最终温度之前间隔温度段时取出称重。可以得到基体平均氧化增重率(mg/h)或间隔温度段时的氧化增重率。以此评价涂层对基体的抗氧化性。要注意的是试样喷涂时要全部覆盖试样,试样加工边角要有圆弧。

二、在介质中的腐蚀试验

试验的介质根据涂层材料的工作环境而定。如对耐酸或耐碱的陶瓷涂层,可以采用 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH}3 \sim 4$)或 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH}10 \sim 11$)。样品分无涂层与有涂层及有涂层经封孔处理三组,分别浸泡一定时间后取出,观察试样有无涂层对基体的耐蚀情况。

对于一般耐大气、海水腐蚀的涂层材料,如 $\text{Zn}-\text{Al}$ 、塑料等对钢铁零件的防腐性能测

定,可以做大气试验或盐雾试验,它们是按标准规定的方法进行试验和评价的。

第六节 涂层的无损检验

一、全息照相无损检验

光学全息照相术接受超声波的热喷涂层无损检验。上述涂层的结合强度或有无裂纹的检验,均是参照样品做破坏性试验来确定,而且是随机样品试验,对于投入使用的零件就不能证明有无缺陷。过去曾采用超声波检验,这种方法由于涂层是层状结构,使边界层和缺陷等因素的反射干扰,影响了测定的精确性。采用光学全息照相和超声技术的联合测试的方法,可以使不同厚度的涂层表面采用不同的超声频率,在超声场中借助全息干涉测量术成像,从图像上可相当精确地了解缺陷的形状和尺寸。

二、热波无损检验

用非接触手段,以激光或红外为热源,使其周期性地施加到涂层表面,随着热波传导,当遇到涂层中不同热特性的区域时,就会产生反射和散射的过程。如果缺陷在涂层与零件的界面上就会改变反射,由反射系数因而改变测量的热波相位,以此进行数据测定评价。

三、电火花针孔检验

用电火花针孔检测仪来检验基体金属上绝缘层的极小缺陷,如氟塑料等涂层内的针孔、气泡和裂纹。它利用高压火花放电的原理,将规定的检测电压施加在防腐涂层表面,在针孔等缺陷处便产生火花放电。仪器型号是“HD-20”型及“HJ-3”型。

四、非破坏性测量

对于形状简单的零件与试样的涂层厚度测量,一般在喷涂前后用千分尺进行定点测量,它不能完全代表整个涂层的厚度及测量的准确性。但涂层的厚度测量是喷涂质量检验必备的重要工序,也是验收的标准之一。非破坏性测量涂层厚度所采用仪器的型号及特点举例如表9-8-1所示。

表 9-8-1 涂层测厚仪的型号、特点

型 号	特 点
EPK 涂层测厚仪(德)	有磁感应法、电涡流法等 9 种规格的测厚仪。属无损检测,可靠。不用校准,操作简单,携带方便,测量范围为 0.2 ~ 20Pm, $\rho \sim 1000\mu\text{m}$
MIKROTEST 微电脑万能涂镀测厚仪	高精度头分辨率为 0.1 μm , 测量范围 $0 \sim 1250\mu\text{m}$
GALVANOTEST 库仑测厚仪	测量范围 $0.05 \sim 75\mu\text{m}$, $\rho \sim 10\text{mm}$
MINITEST 测厚仪	非磁性测量,可连续测量,操作简便,携带方便

第九章 热喷涂设备与人身的安全防护

第一节 设备的防护

火焰喷涂包括高速火焰喷涂、爆炸喷涂、喷焊等,其共性的问题是采用燃烧气体(乙炔等)及氧助燃气体。所以防火问题是非常重要的,对于乙炔发生器(或瓶装乙炔)及氧气瓶的使用已有明确的规定。

一、乙炔发生器(或瓶装乙炔)

1. 应放在空气流动处,离明火 10m 以外;
2. 不得放在高压线下,防曝晒;
3. 若发生器温度超过 80℃,应以冷却;
4. 电石大小不能小于 25mm,更不能采用碎末使用;
5. 发生器要保持密封、不得漏气,不能在其周围吸烟;
6. 为防止火焰倒流,造成燃爆的危险,设备安装线路上必须加回火防止器及管道装气体单向阀门,对水封式的回火防止器每次使用前需加水;
7. 在修理时,必须将余气排净;
8. 瓶装乙炔必须远离明火,不得敲击与曝晒,最后使用时瓶内需留余压 0.1 MPa;
9. 不能用铜制接头与管道。

二、氧气瓶

1. 气瓶站立平稳、防止倾倒；
2. 禁止用铁锤敲击；
3. 不能用油手去开关瓶；
4. 避免阳光照射及靠近明火，以防膨胀造成爆炸，一般离明火 3m 之外；
5. 每次最后使用时瓶内需留气压 0.3 ~ 0.5 MPa，不能用尽，便于装瓶；
6. 运输过程避免互撞及滚动。

此外，为了防火，在喷涂间应放置灭火器，以备急需。同时对于喷涂前使用的清洗剂（汽油、酒精）需离喷涂间，使用时室内应有良好的通风。

喷枪使用需经常清理，防止喷嘴积炭，枪体要常检查密封问题，防止漏气。

等离子喷涂设备（或涂层）常见问题及防止如表 9-9-1 所示。

表 9-9-1 等离子喷涂设备（或涂层）出现的问题及防止措施

问 题	原 因	防 止 措 施
喷嘴烧损（漏水） 灭弧	（1）引弧冲击电流过大使嘴壁击穿； （2）冷却水的流量及压力不足使冷却效果不好（3）工作电流过大	（1）调整线路，使引微弧时冲击电流下降（2）提高冷却水的流量及压力（3）按规范进行调整
阴极棒烧损	（1）气体纯度低，致使阴极材料迅速氧化烧损（2）阴极尖端尺寸不符图纸要求	（1）提高气体纯度（2）按图纸要求重新加工
电弧不能引燃，喷 枪不能工作	（1）无高频火花（2）两电极距离过大，或对中性不好（3）电极有沾污或氧化、或漏水（4）喷枪短路	（1）检查高频火花发生器的指示器间距，或查元件有无损坏（2）调整间距（3）用砂纸去除或按图纸重新加工（4）调整喷枪
电弧不稳定或灭 弧	（1）密封不好，有漏水现象（2）两极之间距离长，不足以维持电弧（3）气体流量大	（1）换垫圈，上紧螺母（2）调整电极间距（3）减少气流量
送粉不畅、或不出 粉	（1）粉末流动性不好或潮湿（2）管道堵塞（3）送粉器有毛病	（1）将粉末过筛或烘干（2）尽量缩短喷枪与送粉管道长度（3）选择适当的送粉器，调整送粉参数

问 题	原 因	防 止 措 施
涂层结合不好或开裂	(1) 过热 (2) 粉末产生氧化 (3) 喷涂距离太近 (4) 喷后涂层受到骤冷 (5) 涂层过厚 (6) 基体材料与涂层材料不匹配 (膨胀系数差别大) (7) 基体结构及尺寸的影响 (尖角、孔边、薄尺寸); (8) 喷涂前处理不好 (砂子质量及粒度, 清洗不净) (9) 工艺参数不匹配 (10) 粉末粒度及输送量过大	(1) 喷涂时, 零件需附加冷却 (2) 对于易氧化的粉末应加保护嘴保护 (通 CO ₂) (3) 调整喷涂距离 (4) 喷后应缓冷 (5) 注意用机械化的办法控制涂层厚度 (6) 膨胀系数差别大时, 可加过渡层 (7) 结构尺寸, 注意喷厚件时需预热, 尖角处需有圆弧过渡, 薄件注意变形 (8) 严格正确注意清理 选砂 (9) 调整最佳工艺参数 (10) 筛选粒度, 调整送粉速度
触电	(1) 喷涂功率过大 (2) 喷枪接头外露	(1) 按规范选择电参数 (2) 应接地或有足够绝缘 (3) 使用过程中需调整 清理时, 必须断电
短路	(1) 金属粉尘堆积 (2) 喷枪未接地部位和喷涂柜之间接触	喷枪应经常清理, 遵守操作规程, 应避免喷枪的任何未接地部位和喷涂柜间接触

第二节 人身的安全防护

一、光辐射

高温热喷涂焰流的光辐射强度是很高的, 尤以等离子弧, 其弧光的辐射强度是普通电焊的 8 倍, 若不防护, 会使眼睛受到灼伤, 结膜充血、肿胀流泪, 怕光、疼痛, 即使及时治疗, 也得几天才能痊愈。最有效的方法是, 在喷枪前端用耐热金属板 (普通铁皮亦可) 做一个屏蔽罩, 挡住离喷嘴近端、温度最高、辐射最强的焰心部位, 使操作者的眼睛看不到它; 与此同时再戴上防护眼镜就可以保护眼睛。此外, 操作者要穿长袖工作服防止皮肤外露。

二、噪音

人处于长时间的噪音环境下, 易产生精神上的不安、头痛、听力下降, 尤以等离子喷涂噪音达 180dB 以上 (爆炸喷涂有隔音的操作间), 危害就更大, 所以工作时, 操作者事先塞上耳塞, 再戴上耳罩, 则危害就能减小。

三、有害气体

在等离子喷涂中,由于采用惰性气体的离子化气,就会与氧生成 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 、 N_2O_5 ,长期的吸入会使人头痛、失眠、气管发炎等。此外产生的 O_3 (臭氧),具臭味、毒性大。有效的方法就是大流量通风,让废气排至无人处。操作者在操作完之后应在室外休息片刻。

四、粉尘及有害物质

喷涂有粉末溅射现象,尤以颗粒微细的粉末,在喷涂最好的情况下沉积率只有 70% 左右,其余的粉末因焰流产生的紊流现象,在喷嘴周围散射,使周围场地的粉尘浓度超过安全标准。

粉末材料有的是陶瓷、有的是金属化合物,尤其是含铅或放射性材料、塑料(聚四氟乙烯等)均对人体有害。在喷涂这些材料过程中,除大力抽风排除外,尽量不要靠近,要戴防尘口罩,在停枪终止工作之后仍需抽风排除一段时间。除此,还需定期测定周围环境中粉末材料的含量。

如必须喷涂表 9-9-2 所列物质时,必须在配备足够强的局部抽风和管道呼吸防护装置的前提下,而且只有在允许的浓度范围内才能例外。

表 9-9-2 有害物质

名 称	危 害	名 称	危 害
镀及其化合物 镉	剧毒,有潜在危险 剧毒	铅及其合金、钴、铬、氧化铬、碲、镍铬 锡和锌的氧化物	有毒 咳嗽、头痛

对于长期从事热喷涂工作的操作者来说(尤其是等离子喷涂)应该定期检查身体,同时可以享受规定的劳动保健待遇。表 9-9-3 所示为国家规定的操作环境允许的标准及等离子试验室测试的结果。

表 9-9-3 国家标准及等离子试验室测试结果

项目	国家标准	等离子试验室 测试结果	备 注
高频噪音, dB	85	122	MeTCO 设备为 136
氮氧化合物, mg/m^3	5.0	81.74	
臭氧, $吨/m^3$	0.2	30.78	有抽风时为 0.61
粉尘, mg/m^3	2.0	209	
高频, V/m	20	3	

五、喷砂

必须注意的是,喷砂操作者除戴防尘口罩、平光镜、工作裙及护腿外,专门从事此项工作的专业人员应定期更换(2年),因为喷砂工作虽有大力通风,但粉尘含量仍大,长期吸入易产生矽肺。在工作期间应定期透视检查。

第十篇

电镀新工艺、新技术

第一章 概 论

第一节 概 述

电镀的历史较早,这项表面处理技术的开发最初主要是为满足人们防腐和装饰的需要。近些年来,随着现代工业和科学技术的发展,不断开发出新的工艺技术方法,尤其是一些新的镀层材料和复合镀技术的出现极大地拓展了这项表面处理技术的应用领域,并使其成为现代表面工程技术的重要组成部分。

电镀是金属电沉积技术之一,是通过电解方法在固体表面上获得金属沉积层的过程,其目的在于改变固体材料的表面特性,改善外观,提高耐蚀、抗磨损、减摩性能,或制取特定成分和性能的金属覆层,提供特殊的电、磁、光、热等表面特性和其它物理性能等。一般来说,阴极上金属电沉积的过程是由下列步骤组成的:

1. 传质步骤 在电解液中的预镀金属的离子或它们的络离子由于浓度差而向阴极(工件)表面或表面附近迁移;
2. 表面转化步骤 金属离子或其络离子在电极表面上或表面附近的液层中发生还原反应的步骤,如络离子配位体的变换或配位数的降低;
3. 电化学步骤 金属离子或络离子在阴极上得到电子,还原成金属原子;
4. 新相生成步骤 即生成新相,如生成金属或合金。

电镀槽中有两个电极,一般工件作为阴极,电源接通后便在两极间建立起电场,在电场作用下金属离子或络离子向阴极迁移,并在靠近阴极表面处形成所谓的双电层,此时

阴极附近离子浓度低于远离阴极区域的离子浓度,从而导致离子的远距离迁移。金属离子或络离子释放掉络合物,通过双电层而到达阴极表面放电发生还原反应生成金属原子。离子在阴极表面上各点的放电难易程度是不同的,在晶体的结点、棱边处,电流密度和静电引力比晶体的其它部位大得多,同时位于晶体结点和棱边处的原子最不饱和,有较高的吸附能力,因而,到达阴极表面的离子会沿表面扩散到结点、棱边等位置,并在这些位置放电生成原子进入金属的晶格,这些离子优先放电位置即是镀层金属晶体的生长点。当这些生长点沿晶面扩展时,就生成了由微观台阶连接的单原子生长层。由于阴极金属的晶格表面存在一个由晶格力延伸而成的应力场,开始沉积在阴极表面的原子只能占据与基体金属(阴极)晶体结构相连续的位置,不论基体金属与镀层金属的晶格几何形态和尺寸的差异如何。如果镀层金属的晶体结构和基体相差甚远,则生长的晶体在开始时会和基体的晶体结构一样,而后逐渐向自身稳定的晶体结构转变。电沉积层的晶体结构取决于沉积金属本身的晶体学特性,而其组织形态在很大程度上决定于电结晶过程的条件,沉积层的致密度主要取决于离子浓度、交换电流及表面活性剂,电结晶晶粒的尺寸则在很大程度上取决于表面活性剂的浓度。

第二节 电沉积过程

金属电沉积是在外电流作用下,电解质溶液中的金属离子迁移到阴极表面,发生还原反应并形成新相的过程。电镀(Electroplating)指电解质溶液为水溶液时的电沉积。

电沉积过程由传质与界面反应等二系列步骤有序组成。传质是离子向电极表面的迁移,有电迁移、对流与扩散三种形式。界面反应至少包含表面转化步骤、电化学步骤和新相生成步骤,即迁移到电极/溶液界面双电层处的金属离子在还原反应前首先发生均相前置反应,如简单金属离子水化程度的降低和重排,金属络离子配体的变换或配位数的降低;之后在阴极表面发生放电而还原成金属离子;再长入晶格即发生电结晶。电沉积过程由上述传质、转化、放电、结晶等步骤依序串联而组成,稳态下整个过程进行的快慢,主要由其中进行得最慢的步骤控制。

第三节 阴极析出与极化

电极/溶液界面无外电流作用下的动态平衡特征,是该电极上氧化反应与还原反应等速率,此时对应的电极电位为平衡电位,且阴极电流 i_K 与阳极电流 i_A 在数值上相等,其值为交换电流 i_0 。外电流存在时,界面双电层的动态平衡被打破,电极电位自平衡位置发生偏移而产生极化,阴极电流与阳极电流不再相等。

对于阴极过程,外电流总是使电极电位向更负的方向偏移而产生阴极极化,结果阴极电流大于阳极电流,即 $i_K - i_A > 0$,有净电流存在。当净电流达到一定数值而使溶液中金属离子具备了足够的活化能去克服势垒时,就产生金属的阴极析出。金属在阴极上开始析出的电位称为析出电位,平衡电位与析出电位的差值就是析出过电位。

显然,金属的阴极析出与阴极极化密切相关。依据电沉积过程中所产生原因的不同,极化可分为浓差极化、电化学极化和电阻极化等类型。不同极化类型控制下的电沉积过程,将表现出不同的特征。

一、浓差极化控制的特征

浓差极化是由于传质步骤缓慢引起的。当离子迁移速度小于其在电极表面放电而消耗的速度时,反应离子的表面浓度降低,遂促使电极电位负移,产生浓差极化。浓差极化所对应的过电位即为浓差过电位,或扩散过电位。实际电镀过程中电迁移与对流对传质的贡献往往可忽略不计,即认为扩散是传质的主要方式,则电沉积过程受扩散步骤控制下的过电位 η_k 与电流密度 D_k 的关系为

$$\eta_k = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{D_k}{D_1} \right)$$

式中 R ——气体常数;

T ——绝对温度;

n ——原子价;

F ——法拉第常数;

D_1 ——极限电流。

极限电流 D_1 为反应离子表面浓度为零时的电流密度,可由下式确定,即

$$D_1 = nFK \frac{C_0}{\delta}$$

式中 K ——扩散系数；

C_0 ——金属离子在溶液主体中的浓度；

δ ——扩散层有效厚度。

扩散控制的极化曲线如图 10-1-1,其特征是存在极限电流 D_1 ,在此极限值前,提高阴极电流密度对过电位贡献不大;但当电流密度 D_k 达到极限值 D_1 时,过电位急剧增大,此时对应的阴极表面金属离子浓度为零,沉积层疏松、粗糙甚至呈海绵状。

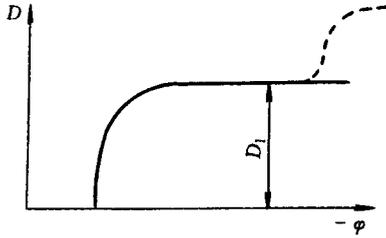


图 10-1-1 扩散控制的极化曲线

单金属电镀时应避免浓差极化,提高极限电流。

二、电化学极化控制的特征

电化学极化是由于表面转化步骤或离子放电步骤缓慢引起的。当离子放电消耗速度小于传质速度时,界面浓度升高,促使电位负移,产生电化学极化。

电化学极化所对应的过电位称为电化学过电位。电沉积过程在电化学步骤控制下过电位与电流密度的关系为

$$\eta_k = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{D_k}{i_0}$$

式中 α ——阴极反应的传递系数。

此时对应的极化曲线如图 10-1-2,特征是在较低的电流密度下就能产生较大的过电位,且后者数值随前者的提高而显著增长。由于大的过电位利于晶核的形成和电结晶的细化,故一般通过电化学极化途径来提高电镀过程中的过电位,以获得结晶细致的镀层。

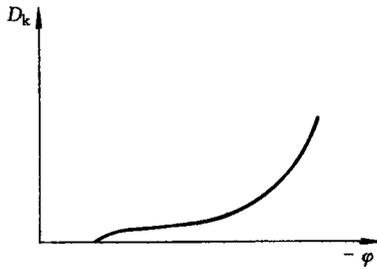


图 10-1-2 电化学步骤控制的极化曲线

第四节 电结晶及其影响因素

电结晶过程是一个晶核形成与晶体长大的过程。根据成核理论,晶核形成几率 W 与过电位 η_k 有如下关系,即

$$W = B \exp\left(-\frac{b}{\eta_k}\right)$$

式中 B 、 b ——常数。

过电位越大,晶核形成几率乃至晶核形成数目就越多,则电镀层组织就越细致。

按照近代电结晶理论,离子放电可在晶面上任何地点发生,先是形成吸附离子(Adi-on),然后作表面扩散,直至生长点后长入晶格。生长点一般为表面缺陷,如图 10-1-3 中的坎坷(Kink)或边壁(Ledged),通常为螺旋位错露头。这种晶体生长模型指出离子放电步骤与新相生成步骤之间存在表面扩散步骤。如果离子放电速度大于表面扩散速度,则将导致吸附原子的表面浓度升高,结果电位负移而产生电结晶极化和电结晶过电位。吸附原子的高表面浓度对其彼此集结成核是有利的。

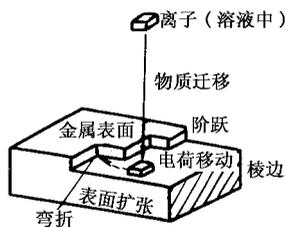


图 10-1-3 晶体生长模型

电结晶过程中,晶核形成与晶体长大平行进行。只有晶核形成速度大于晶体生长速度,结晶才可能细化。决定晶核形成速度的主要因素是过电位,凡是影响过电位的因素对电结晶质量都起影响作用。

一、电解液因素

电解液方面的影响因素,概括起来主要有:被镀金属离子的电化学特性、金属离子的存在形式与浓度、游离酸或游离络合剂及添加剂等。

(一) 金属特性

各种金属自其本身电极还原时具有不同的电化学动力学特性,表现在电极反应速度与交换电流彼此不同。常用金属按其交换电流的大小可粗略地分为四类,如表 10-1-1 所示。交换电流越小,电极反应速度越慢,则还原时表现出的电化学极化和过电位越大,具有这种特性的金属从其简单盐溶液中也能沉积出细晶层;反之,则电化学极化和过电位越小,从简单盐溶液中只能得到粗晶层。

表 10-1-1 常用电镀金属的分类

性 质	第一类金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sn^{2+}	第二类金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+}	第三类金属 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+}	第四类金属 Cr^{3+}
超电压, V	$0 \sim n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-2}$	$n \times 10^{-1}$	/
交换电流密度, A/cm^2	$n \times 10^{-1} \sim n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-4} \sim n \times 10^{-5}$	$n \times 10^{-8} \sim n \times 10^{-9}$	很小
粒子平均线长度, μm	$\geq 10^{-3}$	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	$\leq 10^{-5}$	/

(二) 离子存在形式与浓度

金属离子按其在溶液中的存在形式可分为简单金属离子与金属络离子两类,相应的电解液可分为单盐与络盐两类。电镀常用电解液基本类型见表 10-1-2。

表 10-1-2 常用电解液基本类型

基本类型		主盐形态	镀种实例
单	硫酸盐	MSO_4	镀铜、镀锌、镀镉、镀镍、镀钴等
	氯化物	MCl_2	镀铁、镀锌、镀镍
	氟硼酸盐	$M(BF_4)_2$	镀锌、镀镉、镀铜、镀铅、镀锡、镀钴等
盐	氟硅酸盐	$MSiF_6$	镀铅、镀锌等
	氨基磺酸盐	$M(H_2NSO_3)_2$	镀镍、镀铅等

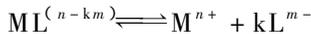
基本类型		主盐形态	镀种实例
络	氨合络盐	$[M(NH_3)_n]^{j+}$	镀锌、镀铜
	有机络盐	$[ML]^{n-}$	镀锌、镀铜、镀锡等
	焦磷酸盐	$[MP_2O_7]^{j+}$ 或 $[M(P_2O_7)_2]^{j-}$	镀铜、镀锌、镀锡等
盐	碱性络盐	$[M(OH)_n]^{n-m-}$ 或 $[MO_n]^{2n-m-}$	镀锌、镀锡
	氰合络盐	$[M(CN)_n]^{n-m-}$	镀金、镀银、镀铜、镀锌、镀锡、镀铅等

简单金属离子除交换电流小的体系(如 Fe^{2+}/Fe 、 Co^{2+}/Co 、 Ni^{2+}/Ni 及 Cr^{3+}/Cr 等)外,大多因其极化作用小,故从单盐溶液中电沉积往往只能得到结晶粗糙的镀层。当金属离子以络离子形式存在时,由于络离子在阴极表面还原需较大的活化能,造成了放电迟缓效应而促使电化学极化与过电位的提高,故从络盐溶液中沉积容易得到结晶细致的镀层。

形成金属络离子通常是靠溶液中添加络合剂,其主要作用为:

1. 降低游离金属离子浓度,使平衡电位负移。电位负移程度与金属络离子稳定性有关,络离子越稳定,则平衡电位负移越显著。

络离子稳定性由络合物不稳定常数 $K_{\text{不}}$ 表征,当电离平衡为



时,

$$K_{\text{不}} = \frac{[M^{n+}][L^{m-}]^k}{[ML^{(n-km)}]}$$

2. 提高阴极还原时的电化学极化。按现代理论,金属络离子的界面反应历程,通常是先经表面转化形成低配位数表面络合物,如多核络离子或缔合离子,然后放电。放电前配体的变换和配位数的降低涉及能量变化,导致还原所需活化能的升高,因而表现出比简单金属离子更大的电化学极化。

络合物对电化学极化的贡献取决于配体界面性质和不稳定常数双重因素。当配体具有对电极过程起阻化作用的性质时, $K_{\text{不}}$ 越小的配体转化所需的活化能越大,则阴极极化增大效应越显著。如果配体起活化作用,则很难通过 $K_{\text{不}}$ 来预测其阴极极化效果。

络合剂具有选择性。根据“软硬酸碱”原理,形成络合物的稳定性服从“软亲软、硬亲硬”规律。金属离子和配体分别当作广义酸和广义碱时的软硬划分可以软硬势标度为据。金属的电子构型对络合物性质影响很大。满 d 壳层的 d^{10} 类金属(如 Cd、Sn、Pb、Cu、Zn、Ag 等),一般只能形成活性络合物,可选用络合能力强的络合剂。 d^8 、 d^6 、 d^3 等类

金属(如 Fe、Co、Ni、Cr 等)与 K_{f} 小的配体易形成惰性络合物而难以还原析出。

金属离子浓度提高时,界面浓度与交换电流均相应增大,一般会降低电化学极化,故无论在单盐溶液或络盐溶液中提高金属离子浓度,都具有减小形核率并伴随镀层糙化的趋势。但浓度降低导致浓差极化增强,极限电流也随之下降。

(三)游离酸与游离络合剂

游离酸存在于单盐溶液,并依其含量高低可分为高酸度与低酸度两类型镀液。在高酸度镀液中,游离酸能在一定程度上提高阴极极化,并防止主盐水解或氧化,提高镀液电导率。但游离酸浓度过高时,主盐溶解度下降,浓差极化趋势增强。低酸度镀液中游离酸过低易引起主盐水解或发生沉淀,过高则导致大量析氢,电流效率下降。

游离络合剂具有增大阴极极化,促进结晶细化和促使镀液稳定而避免沉淀析出的作用,并能降低阳极极化促其正常溶解。但过量的游离络合剂将降低电流效率与许用电流,使沉积速度下降。

(四)添加剂

有机表面活性剂对电沉积过程的动力学特性有很大影响。它可在电极表面产生特性吸附,增大电化学反应阻力,使金属离子的还原反应受到阻滞而增大电化学过电位;或是通过它在某些活性较高、生长速度较快的晶面上优先吸附,促使金属吸附原子沿表面作较长距离的扩散,从而增大结晶过电位。有时有机表面活性剂可在界面与络合物缔合,增大活化能而对电极过程起阻化作用。这些行为对新晶核的形成是有利的。此外,有机表面活性剂对镀液的整平性、光亮度、润湿性以及镀层的内应力和脆性等也有很大影响。

在单盐镀液中常加入一些无机添加剂,其作用一般是增大溶液电导率以改善分散能力,或是起缓冲作用,稳定 pH 值以避免电极界面碱化而形成氢氧化物或碱性盐析出。有时无机添加剂是为防止主盐水解、降低内应力或增添光亮度等目的而加入镀液的。一般无机添加剂对阴极极化的影响不很显著。

二、工艺因素

工艺方面的影响因素主要有:电流密度、镀液温度、搅拌及电流波形等。

(一)电流密度

电流密度对电结晶质量的影响存在上下限。在电流密度下限值以下,提高电流密度有利于晶体生长,导致结晶粗化。在下限值以上,随着电流密度的提高,阴极极化和过电位增大,有利于晶核形成,结晶细化。但当电流密度达到上限值即极限电流 D_1 时,出现

疏松的海绵状镀层。

(二) 温度

镀液温度升高使放电离子活化,电化学极化降低,粗晶趋势增强。某些情况下镀液温度升高,稳定性下降,水解或氧化反应容易进行。但当其他条件有利时,升高镀液温度不仅能提高盐类溶解度和溶液导电性,还能增大离子扩散速度,降低浓差极化,从而提高许用电流与阴极电流效率。此外,温度升高对减少镀层含氢量和降低脆性也有利。

(三) 搅拌

搅拌促使溶液对流,减薄界面扩散层厚度而使传质步骤得到加快,对降低浓差极化和提高极限电流有显著效果。

(四) 电流波形

几种特殊的电流波形对电结晶质量有显著影响。目前应用较多的特殊波形主要有换向电流和脉冲电流。

1. 换向电流

换向电流通过直流电流周期性换向,使镀件处于阴极与阳极的交替状态而呈间歇沉积,电流正反向时间比为重要可控参数。当镀件由阴极转变为阳极时,界面上已被消耗的金属离子得到适时补充,浓差极化受到抑制,有利于极限电流的提高。另一方面,原先沉积上的劣质镀层与异常长大的晶粒受到阳极刻蚀作用而去除,不仅有利于镀层的整平细化,且因去除物溶解在界面上,一定程度上提高了表面有效浓度,对提高电化学极化有利。

但有些情况下,镀件处于阳极状态可能引发镀层钝化,而造成镀层分层缺陷或结合力下降。

2. 脉冲电流

脉冲电流通过单向周期电流被一系列开路所中断而呈间歇沉积状态。脉冲电流作用下的高频间歇阴极过程,由于电流或电压脉冲的张弛导致阴极电化学极化的增加与浓差极化的降低,对电结晶细化作用往往十分明显。

第五节 共沉积

电镀技术包含两大共沉积类型,一类为金属共沉积,所得为二元或多元合金镀层;另

一类为固体微粒与金属共沉积,即通常所称的复合电镀。

一、金属共沉积

金属共沉积即合金电镀。对二元合金共沉积而言,其基本条件是构成合金的金属中至少有一种金属能单独从水溶液中沉积出,且两种金属的析出电位应充分接近或相等。

实现金属共沉积的途径通常为:对平衡电位相差不大的两种金属,可通过改变金属离子浓度的方法使析出电位相互接近,如降低电位较正金属的离子浓度使其电位负移,或增大电位较负金属的离子浓度使其电位正移。对平衡电位相差较大的两种金属,可通过加入络合剂的方法使彼此的析出电位接近,或通过加入添加剂的方法,利用其对金属析出的选择性阻化作用促使电位平移而实现共沉积。

金属共沉积常分为正常共沉积与非正常共沉积。前者特征是电位较正的金属优先析出,它包含如下三种情况:正则共沉积(由扩散步骤控制,电位较正金属在镀层中的含量随阴极扩散层中金属离子总浓度的提高而增多)、非正则共沉积(由阴极电位控制)和平衡共沉积(低电流密度下小极化情况下发生,镀层中各组元比值等于镀液中金属离子的浓度比)。后者特征是电位较负的金属反而优先析出(称为异常共沉积),或是难以从水溶液中单独沉积出的金属,如钛、钼、钨等,在铁族金属诱导下发生共析(称为诱导共沉积)。

决定金属共沉积的主要因素是金属的析出电位,它通过控制阴极/溶液界面金属离子的相对浓度来控制合金的组成。但金属析出电位在共沉积条件下与其单独析出时不同。例如对于形成固溶体或金属间化合物的共沉积体系,由于新相形成时伴随着自由能下降而使平衡电位发生平移。通常情况下平移使电位较负金属的电位正偏移,从而促进了电位较负金属的析出。尤其是当水溶液中 H^+ 与金属离子竞相放电时,甚至能促使本身难以放电的金属也可能发生共析。平移虽也能使电位较正金属的电位发生正偏移,但其偏移量微小。故共沉积条件下的阴极极化曲线,多处于两种金属单独沉积时的极化曲线之间。当溶液中含有添加剂时,其对电位平移的影响较大,多数情况下增大了平移性,结果往往是使电位较负金属在合金中的分量增大。

电沉积合金相有固溶体、金属间化合物和机械混合物三种类型。合金沉积层的组织结构取决于电位较负金属的析出过电位。小极化条件下共沉积,易形成固溶体或过饱和固溶体;大极化条件下则往往形成混合物。有时在扩散极限电流范围内电镀合金,也可得到平衡或过饱和固溶体。合金沉积层往往呈层状结构,可能是阴极扩散层内金属离子浓度的周期性变化引起,也可能是由于溶液中所含的添加剂或杂质引起。电沉积合金是

非平衡状态的产物,其相结构往往不同于冶金方法所得的合金,例如可得到平衡相图中不存在的亚稳相或形成平衡条件下难以得到的金属间化合物。溶解度低的合金也能通过共沉积而形成极大饱和固溶体。在随后加热条件下,共沉积合金的介稳结构可转化为稳定的、平衡相图上可预测的相结构。

二、固体微粒与金属的共沉积

固体微粒与金属的共沉积是个复合沉积过程,通常是借助于分散在水溶液中的固体微粒与金属在阴极上共析,形成具镶嵌结构的复合镀层。

固体微粒在共沉积过程中一般要经历水溶液中迁移、阴极/溶液界面上粘附及随后嵌入基体金属等一系列历程。在这些历程中,流场、电场、浓度场以及晶体生长表面状态,对微粒共沉积行为起着强烈的影响作用。微粒迁移的主要方式靠液相对流,迁移速度决定于流速。当微粒运动至阴极/溶液界面双电层范围的层流中时,电泳迁移将可能成为主要传质方式,则微粒表面有效电荷密度和界面电场强度成为支配因素。这是因为,微粒电泳速度与其 ζ 电位成正比,而 ζ 电位与微粒表面有效电荷密度也服从正比关系,故当微粒表面荷电数高时,电泳速度增大。另一方面,对于荷正电而作电泳运动的微粒,大的电极/溶液界面场强有利其以较高速度电泳到阴极表面发生粘附。

无论微粒最终以何种机理嵌入基体金属,其嵌入前都需在电极表面发生粘附,滞留足够的时间,才可能被生长中的金属俘获。促成微粒粘附的作用力,可以有静电力、分子间力、憎水作用力、渗透力、化学吸附力等多种。根据两步吸附理论,复合电沉积过程中包含着两个持续进行的吸附步骤,即弱吸附与强吸附。前者为带离子与溶剂分子膜的微粒在电极表面弱吸附过程,其数量较多;后者则是脱去离子与溶剂化膜的微粒与电极表面直接接触,形成不可逆的电化学强吸附,一般只有一小部分弱吸附微粒可转化为强吸附。

随着金属电沉积的进行,处于强吸附状态的微粒可被嵌入镀层。通常情况下强吸附为整个过程的控制步骤,微粒在镀层中的体积百分数 a_v 及其在溶液中的浓度 C_v 和过电位 η_k 服从如下关系,即

$$\frac{1 - a_v}{a_v} C_v = \frac{W i_0}{n F \rho_m v_0} e^{(A-B)\eta_k} \left(\frac{1}{K} + C_v \right)$$

式中 W ——金属原子量;

ρ_m ——金属密度;

v_0 、 A 、 B 、 K ——常数。

第六节 快速电沉积

沉积速度指单位时间内沉积出镀层的厚度,即

$$\bar{v} = \frac{\Delta}{t}$$

式中 \bar{v} ——沉积速度 $\mu\text{m}/\text{h}$;

Δ ——镀层厚度 μm ;

t ——时间 h 。

电流效率为实际析出重量与按法拉第定律计算的理论重量之百分比,即

$$\eta = \frac{m'}{m} \times 100\%$$

式中 η ——电流效率;

m' ——实际析出重量 g ;

m ——理论析出重量 g 。

沉积速度、电流密度与电流效率三者的关系为

$$\bar{v} = \frac{\eta K}{\rho_m} D_k$$

式中 K ——电化当量 g/Ah 。

实现快速电沉积的途径是提高电流密度或电流效率。提高电流密度是电镀实践中最常用的手段。由于电流密度主要受极限电流 D_l 的限制,增大金属离子浓度和扩散系数,降低扩散层厚度等措施,均能提高极限电流,从而使电流密度许用值提高。

扩散系数随盐的种类而异,一般在 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 左右。在以扩散为主要传质方式的槽镀中,扩散层厚度 δ 约为 0.1mm 。当对流对传质的贡献不可忽略时,扩散层厚度与流速的负根方成正比,即

$$\delta \propto v^{-\frac{1}{2}}$$

因而提高流速,减小扩散层厚度,能显著提高极限电流。近代开发的一些电镀新技术,如以阴极表面电解液强制高速流动为主要特征的流镀、以阴极高速移动和摩擦电极表面相结合的电刷镀、珩磨镀、NET法,以及流化床法等,都是基于上述原理而发展起来的快速电沉积工艺。此外,目前处于开发研究中的快速电镀技术还有用其他物理方法进行电沉积过程强化,如超声波照射法、电极振动法、激光照射法,以及磁场强化法等。

第二章 单金属电镀工艺

第一节 电 镀 锌

锌的标准电极电位为 -0.76V ,对钢铁基体来说锌镀层属于阳极性镀层 ,主要用于防止钢铁的腐蚀。电镀锌工艺分为氰化物镀锌和无氰镀锌两类。氰化物镀锌的特点是溶液均镀能力好 ,镀层光滑细致 ,应用较广 ,镀液分微氰、低氰、中氰和高氰几种。但由于氰化物属剧毒物 ,近年来已趋向采用微氰和无氰镀液。无氰镀液有碱性锌酸盐镀液、铵盐镀液、硫酸盐镀液及无铵氰化物镀液等。

一、碱性氰化物镀锌

碱性氰化物镀锌的镀层结晶细致、光泽好 ,镀液的均镀能力和深镀能力均好 ,允许使用的电流密度和温度范围较宽 ,对设备腐蚀性小。适用于电镀形状复杂和镀层厚度 $20\mu\text{m}$ 以上的零件 ,但镀液的电流效率较低并且有剧毒。

碱性氰化物镀锌液配方及电镀工艺见表 10-2-1。镀液配制及电镀过程中应注意以下几点 :

1. 严格控制镀液中各成分的浓度范围。高氰镀锌溶液中各成分浓度(mol/l)应保持为 $\text{NaCN}=(4.0\sim 6.4):1$ 、 $\text{NaOH}:\text{NaCN}=(0.9\sim 1.1):1$ 。

2. 注意镀液中氰化物、氢氧化钠与空气有关成分的反应。当碳酸盐含量超过 $50\sim 100\text{g/L}$ 时 ,镀液电导下降 ,阳极钝化 ,必须采用冷冻法(冷冻温度在 -5°C 以下 ,时间 8h 以

上,使碳酸钠浓度降至 30~40g/L,或沉淀法(在镀液中加入氢氧化钙或氢氧化钡沉淀)进行处理。

表 10-2-1 碱性氰化物镀锌工艺规范

含量(g/L) 配方号	1	2	3	4	5	6
组成和操作条件						
氧化锌(ZnO)	35~45	17~22	10~12	9~10	14	9.5
氰化钠(NaCN)	80~90	38~55	10~12	10~13	5	7.5
氢氧化钠(NaOH)	80~85	60~75	100~120	75~80	110	75
硫化钠(Na ₂ S)	0.5~5	0.5~2				
甘油(C ₃ H ₅ O ₃)	3~5					
HT 光亮剂 ^① (mL/L)		1~1.2		0.5~1		
CKZ-840 ^② (mL/L)					5~6	
“505” ^③ (mL/L)			4~6			
硫脲[(NH) ₂ CS]						5
Zn-AP ^④ (mL/L)						4
温度(℃)	10~35	室温~40	10~40	15~32	15~45	20~43
阴极电流密度(A/dm ²)	1~3	1~4	0.5~6	1~4	2~6	0.5~5

①浙江黄岩荧光化学厂产品。

②河南开封电镀化工厂产品。

③江西省科技情报所“505”研制推广组产品。

④美国 Udylyte 公司产品。

3. 阳极使用锌板(含锌量 99.97%)时应注意用阳极套,防止阳极泥渣悬浮在镀液中,使镀层粗糙。

4. 氰化物镀锌溶液对杂质敏感性较小,其允许含量为:铜 0.075~0.2g/L,铅 0.02~0.04g/L,镉 0.05~0.15g/L,锡 0.05~0.1g/L,铬 0.015~0.025g/L,铁 0.15g/L。镀液中的杂质可采用如下的方法处理:加入 2.5~3g/L 硫化钠,使之与铁、铅等重要金属离子生成硫化物沉淀除去;加入少量锌粉,可使铜、铅置换于槽底除去;还可通电处理,阴极电流密度为 0.1~0.2A/cm²。

二、碱性锌酸盐镀锌

碱性锌酸盐镀锌的镀液成分简单,使用方便,镀层细致光亮,钝化膜不易变色,对设备腐蚀性小,废水处理也比较容易。但镀液的均镀能力和深镀能力较氰化物镀液差,电流效率低(70%~80%),镀层超过一定厚度时脆性增加。

碱性锌酸盐镀锌液配方及电镀工艺见表 10-2-2。镀液配制及电镀时应注意：

表 10-2-2 碱性锌酸盐镀锌工艺规范

含量/(g/L)	配方号	1	2	3	4	5	6
组成和操作条件							
氧化锌 (ZnO)		12~50	10~15	10~12	10~15	12	6~12
氢氧化钠 (NaOH)		100~160	100~130	100~120	100~150	120	75~110
碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)						20	15~30
DE 添加剂 ^① /(mL/L)		4~5					
DPE-Ⅱ 添加剂 ^① /(mL/L)			4~6				
三乙醇胺/(mL/L) [N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃]			12~30				
混合光亮剂 ^② /(mL/L)		0.1~0.5					
香豆素 (C ₉ H ₆ O ₂)		0.4~0.6					
DE-81 添加剂 ^③ /(mL/L)				3~5			
ZBD-81 光亮剂 ^③ /(mL/L)				2~5			
BW-901 ^④ /(mL/L)					4~6		
CKZ-840 ^⑤ /(mL/L)						6~7	
OCA99 ^⑥ /(mL/L)							10
温度/℃		10~45	10~40	5~45	10~40	15~45	24~35
阴极电流密度/(A/dm ²)		0.5~4	0.5~3	0.5~6	1~5	2~6	挂镀 1~2 滚镀 0.5~1

①由浙江黄岩萤光化工厂生产。

②混合光亮剂为三乙醇胺、乙醇胺和茴香醛的混合物,其重量比为 1:1:0.45。

③由广州电器科学研究所研制。

④由辽宁省本溪市合成化工厂生产。

⑤由河南开封市电镀化工厂生产。

⑥美国 Vbylite 公司产品。

1. 必须严格控制对镀层质量影响较大的铅、铁、铜等杂质含量。

2. 定期分析锌和氢氧化钠的含量。一般挂镀应控制氢氧化钠:锌(重量比)=10:1;滚镀控制氢氧化钠:锌(重量比)=12:1。

3. 该工艺使用的阳极板面积应比氰化镀锌大一些。通常,阳极面积:阴极面积=(1.5~2):1,并锌阳极不能装在铁篮子里使用。

4. 镀液杂质允许最高含量为:铅 0.003~0.015g/L,铜 0.025~0.03g/L,铁 0.05~0.1g/L,镍 0.1g/L,铬 0.003~0.05g/L,硫 0.01~0.075g/L。重金属离子的去除可加锌粉 1.5~2g/L 或试剂铝粉 0.5g/L 进行处理。

5. 有机添加剂等的分解产物长期在镀液中不断积累。因此,要用活性炭处理。

除上述碱性氰化物镀锌和碱性锌液酸盐外,还应有铵盐镀锌。铵盐镀锌镀层结晶细致、光亮,镀液电流效率高,沉积速度快,其均镀能力和深镀能力随镀液类型不同而有差别。氯化铵——氨三乙酸镀液较好,氯化铵——柠檬酸镀液次之,氯化铵镀液较差。氯化铵镀液只适用于电镀几何形状较为简单的零件,而后两种镀液可用于几何形状复杂零件。铵盐镀锌液对钢铁设备腐蚀严重,废水处理较难。

三、镀锌层的后处理

镀锌层的后处理包括去氢和钝化两部分。

去氢一般采用镀后加热处理,使氢逸出。去氢的效果与处理的温度和时间有关。通常在烘烤箱内进行,温度 200 ~ 250℃,时间 2h。温度的高低应由基体材料决定。去氢后钝化若有困难,可在钝化前先用 10% 硫酸等活化。

钝化处理工艺有彩色钝化、白色钝化、黑色钝化、草绿色钝化等,其中白色钝化、黑色钝化和草绿色钝化工艺规范分别见表 10-2-3 ~ 表 10-2-5。该工艺规范亦适合镀其它有色金属的后处理。

表 10-2-3 低铬白色钝化工艺规范

组成和操作条件	氯化铬 ^① (CrCl ₂ ·6H ₂ O)	铬酐 ^② (CrO ₃)	氟化钠 (NaF)	硝酸 (H ₂ NO ₃) (d = 1.41)	硫酸 (H ₂ SO ₄) (d = 1.84)	温度	时间/s	
							溶液中	空气中
含量	2 ~ 5g/L	2 ~ 5g/L	2 ~ 4g/L	30 ~ 50mL/L	10 ~ 15mL/L	室温	2 ~ 10	5 ~ 15

①氯化铬在新配制时加入,以后不再补加。

②钝化前必须先出光。钝化后用含 0.2 ~ 0.5g/L 铬酐的热溶液(60 ~ 80℃)封闭,以提高耐蚀性。

表 10-2-4 黑色钝化工艺规范

含量/(g/L)	配方号						
		1	2	3	4 ^③	5	6
组成和操作条件							
钼酸铵		300					40
氨水/(mL/L) (NH ₃ ·H ₂ O)		600					
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)							40
硫酸锌(ZnSO ₄ ·7H ₂ O)							20
硫代硫酸钠(Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O)							12
醋酸铵(NH ₄ AC)							20

含量/(g/L)	配方号	组成和操作条件					
		1	2	3	4 ^③	5	6
醋酸铅(Pb(Ac) ₂)							4
铬酐(CrO ₃)			15~30			5.5~7.5	
硫酸钾(K ₂ SO ₄)				1.5~2			
醋酸(36% ,mL/L) X HAC)			70~125	2			
铬酸钾(K ₂ CrO ₄)				2~3			
硝酸银(AgNO ₃)				1.5~2			
ZB-82A ^① /(mL/L)					80~120		
ZB-82B ^① /(mL/L)					8~12		
YDZ-3 钝黑剂 ^② /(mL/L)						25~30	
硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)			30~50				
甲酸钠(HCOONa·2H ₂ O)			20~30				
pH 值			2~3	1.5~2	1~2	1~1.3	
温度/°C	30~40			20~30	20~30		20~40
时间/min	10	2~3	0.3~0.5		空气中<1/3 水冲洗<1/5	0.75~1	10~25

①武汉材料保护研究所研制的产品。

②上海通讯设备厂产品。

③补充钝化液时采用 ZB-82C(武汉材保所研制)配方中均用蒸馏水配制。

表 10-2-5 五酸草绿色钝化工艺规范

组成和 操作条件	铬酐 (CrO ₃) (g/L)	磷酸 (H ₂ PO ₄) (mL/L)	硫酸 (H ₂ SO ₄) (d=1.84) (mL/L)	硝酸 (HNO ₃) (d=1.41) (mL/L)	盐酸 (HCl) (d=1.19) (mL/L)	pH 值	钝化时间 /min	老化温度 /°C	老化时间 /min
含量	30~50	10~15	5~8	5~8	5~8	0.5~2	1~3	60~70	5~10

第二节 电 镀 铜

镀铜层是一种重要的预镀层,用以提高镀层的结合强度,也是一种重要的中间镀层,可提高钢铁件的耐蚀性和塑料的抗热冲击性能等。

一、氰化物镀铜

氰化物镀铜应用极广,其溶液均镀能力好,沉积速度较快,镀液容易控制,废水处理技术成熟。由于氰化物有剧毒,操作时应特别小心。

氰化物镀铜液配方及电镀工艺见表 10-2-6 和表 10-2-7。镀液配方及电镀时应注意:

1. 阳极要挂一部分钢板作不容性阳极,使阴、阳极电流效率大体相等。含酒石酸盐的镀液可不用钢板或只使用 5% ~ 10% 的钢阳极,但应使阳极面积是阴极面积的 2 倍。高效率氰化物镀液阳极与阴极面积之比可大于 4:1。
2. 含酒石酸盐的镀液要严格控制 pH 值,一般在 12.2 ~ 12.8 之间。当 pH 值过高时。可用硫酸氢钠调整。
3. 过多的碳酸盐会缩小电流密度范围,降低阴极效率,溶液粘度增大。一般镀液碳酸钠含量不应超过 60 ~ 75g/L。高效率镀液碳酸钠不超过 90g/L 或碳酸钾不超过 118g/L。碳酸钠可用冷冻法除去,冷冻温度 5℃ ~ -30℃,冷冻时间 8h 以上。碳酸钾只能用钡盐或钙盐沉淀法除去。

表 10-2-6 氰化物镀铜的工艺规范

含量(g/L) / 配方号 / 组成和操作条件	氰化物预镀铜工艺					含酒石酸钾钠的氰化物镀铜工艺				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
氰化亚铜 (CuCN)	18 ~ 260	15	8 ~ 35	25	25	22.5 ~ 30	30 ~ 50	19 ~ 45	35 ~ 45	50 ~ 70
氰化钠 (NaCN)		23	12 ~ 54	30	35		40 ~ 65	26 ~ 53	50 ~ 72	65 ~ 92
游离氰化钠 (NaCN)	5 ~ 10	6			6 ~ 8	4 ~ 7.5		4 ~ 9		
硫酸钠 (Na ₂ CO ₃)	15 ~ 20	15		6	5	15 ~ 60	20 ~ 30	15 ~ 60	20 ~ 30	
氢氧化钠 (NaOH)			2 ~ 10				10 ~ 20		8 ~ 12	15 ~ 20
硫酸氢钠 (NaHSO ₄)				3						
硫代硫酸钠 (Na ₄ S ₂ O ₃)					0.05 ~ 0.1					
酒石酸钾钠 (NaKC ₄ H ₄ C ₆ ·4H ₂ O)						30 ~ 60	30 ~ 60	30 ~ 60	30 ~ 140	10 ~ 20
硫氰酸钾 (KSCN)									8 ~ 12	10 ~ 20
硫酸锰 (MnSO ₄ ·5H ₂ O)										0.08 ~ 0.12
pH 值	11.0 ~ 12.2				12.5 ~ 13.0	12.2 ~ 12.8				
温度/℃	20 ~ 30 或 40 ~ 50	40 ~ 60	18 ~ 50		20	60 ~ 65	50 ~ 60	55 ~ 70	50 ~ 65	55 ~ 65
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5 ~ 1 或 1 ~ 2	1 ~ 3	0.2 ~ 2	0.5	0.2 ~ 0.5	3 ~ 4	1 ~ 3	1.6 ~ 6.5	0.5 ~ 2	1.5 ~ 3
阳极电流密度(A/dm ²)		0.5 ~ 1				1.5 ~ 2.0		0.8 ~ 3.3		

表 10-2-7 高效率氰化物镀铜的工艺规范

含量/(g/L) \ 配方号	1	2	3	4	5	6	7
组成和操作条件							
氰化亚铜(CuCN)	67.5 ~ 82.5	67.5 ~ 82.5	49 ~ 127	49 ~ 127		60	
氰化亚铜钾[$K_2Cu(CN)_2$]					270		200
氰化钠(NaCN)			62 ~ 154		10		15
游离氰化钠(NaCN)	4 ~ 11		11 ~ 19				
氰化钾(KCN)				76 ~ 178		95	
游离氰化钾(KCN)		7.5 ~ 15		11 ~ 19			
碳酸钾(K_2CO_3)		0 ~ 120					
碳酸钠(Na_2CO_3)	0 ~ 90						
氢氧化钾(KOH)		30 ~ 52.5		31 ~ 52		40	
氢氧化钠(NaOH)	22.5 ~ 37.5		22 ~ 37		5		5
硫氰酸钾(KSCN)					10		
硫氰酸钠(NaSCN)						5	
亚硫酸钠(Na_2SO_3)					5		
1,4-乙炔二醇或炔丙醇					1		
炔丙醇氧乙烯醚							0.5 ~ 2
甜菜碱						0.05 ~ 1.5	
温度/ $^{\circ}C$	70 ~ 80	70 ~ 80	60 ~ 80	60 ~ 80	70	72 ~ 78	40
电流密度/(A/dm^2)	3 ~ 5	3 ~ 6	1 ~ 11	1 ~ 11	1.5 ~ 4	1 ~ 4	1 ~ 2

4. 金属杂质对高效率氰化物镀铜溶液影响最大。百万分之 5 ~ 百万分之 10 的 Cr^{6+} 对含酒石酸盐的溶液也有害,可加 EDTA 掩蔽或用还原剂还原(如 0.2 ~ 0.4g/L 保险粉于 60 $^{\circ}C$ 时加入)。不含酒石酸盐的溶液里的 Cr^{6+} 还原生成 Cr^{3+} 会沉淀。 Zn^{2+} 能导致生成发脆的黄铜,一般含 Zn^{2+} 0.4g/L 即有害,用 0.3 ~ 0.5A/ dm^2 电流密度电解处理可以除去。 Pb^{2+} 大于 0.8g/L 会影响镀层质量,在 60 $^{\circ}C$ 加 0.2 ~ 0.4g/LNaS 可使 Pb^{2+} 沉淀,再用 0.2 ~ 0.4 活性炭吸附除去。 Fe^{2+} 含量较高时会使电流效率下降,且不易除。

二、硫酸盐镀铜

硫酸盐镀铜镀液成分简单,溶液稳定,不产生有害气体,采用合适的光亮剂可得到全光亮镀层。但一般使用的高铜低酸溶液均镀能力较差。在钢铁基体和锌压铸件上用硫酸盐溶液镀铜要预镀。普通硫酸盐镀铜的工艺规范见表 10-2-8。

表 10-2-8 普通硫酸盐镀铜的工艺规范

含量/(g/L)	配方号	1	2
组成和操作条件			
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)		150 ~ 250	150 ~ 200
硫酸(H_2SO_4)		45 ~ 110	50 ~ 70
葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)			30 ~ 40
温度/ $^{\circ}\text{C}$		20 ~ 50	20 ~ 30
电流密度/ A/dm^2		1 ~ 3	1 ~ 3

另外,还有焦磷酸盐镀铜和氟硼酸盐镀铜。焦磷酸盐镀铜镀液的优点是分散能力好,无毒,腐蚀性小。其缺点是在铁件上电镀时要先预镀,镀液粘度大,不易过滤,成本较高,污水处理较困难。氟硼酸盐镀液可采用很高的电流密度,沉积速度快,溶液易于维护,镀层韧性好。缺点是溶液腐蚀性大,价格较高。

第三节 电 镀 镍

镍镀层相对于铁基体属阴极性镀层,防护性能与孔隙率关系密切,而镍镀层往往多孔。因此,在钢铁件上常采用铜—镍—铬防护层。目前使用最多的是瓦特镍(硫酸盐—氯化物型)溶液。

一、瓦特型镀镍

瓦特型镀镍的镍镀层细致,易于抛光,韧性好,耐蚀性也比亮镀镍好,并具有相当好的整平能力,减少毛坯磨光和省去工序间抛光,有利于自动化生产。

普通镀镍液配方及电镀工艺见表 10-2-9。

表 10-2-9 普通镀镍的工艺规范

含量(g/L) / 配方号				含量(g/L) / 配方号			
	1	2	3		1	2	3
组成和操作条件				组成和操作条件			
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	250~300	150~200	180~250	十二烷基硫酸钠 (C ₁₂ H ₂₃ SO ₄ Na)	0.05~0.1	0.05~0.1	
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)	30~60			pH 值	3~4	5~5.5	5~5.5
氯化钠(NaCl)		8~10	10~12	温度/℃	45~60	18~35	20~35
硼酸(H ₂ BO ₃)	35~40	30~35	30~35	电流密度(A/dm ²)	1~2.5	0.5~1	0.8~1.5
无水硫酸钠(Na ₂ SO ₄)		40~80	20~30	搅拌	视需要	视需要	视需要
硫酸镁(MgSO ₄)			30~40				

二、氯化物镀镍

氯化物镀镍的电导高,省电,分散能力好,镀层结晶细致,但应力大,硬度高,溶液腐蚀性较强,主要用于修复磨损零件和电铸,其工艺规范见表 10-2-10。

表 10-2-10 氯化物镀镍的工艺规范

含量(g/L) / 配方号				含量(g/L) / 配方号			
	1	2	3		1	2	3
组成和操作条件				组成和操作条件			
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)	200	300	185	pH 值	2.5~4	3.8	1.0~5.0
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	100			温度/℃	40~70	55	50~70
硼酸(H ₂ BO ₃)	30~50	30~40	19	电流密度/A/dm ²	3~10	1~13	4~5

三、全硫酸盐镀镍

全硫酸盐镀镍镀液不含氯化物,可采用不溶性阳极,不会腐蚀也不产生氯气。在电镀管状零件内壁时多采用这种溶液,其配方和电镀工艺见表 10-2-11。

表 10-2-11 全硫酸盐镀镍的工艺规范

含量(g/L) / 配方号			含量(g/L) / 配方号		
	1	2		1	2
组成和操作条件			组成和操作条件		
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	300	500~600	温度/℃	46	40~50
硼酸(H ₂ BO ₃)	40	40	pH 值	3.0~5.0	4.0~5
MP-SG(mL/L)		1~4	电流密度(A/dm ²)	2.5~10	~40
MP-SN(mL/L)		0.2~0.5	搅拌		深液喷射

第四节 电 镀 铬

铬是最重要的防护装饰性镀层之一,镀层具有很高的硬度和耐磨性,常用于零件修复或易磨损件的电镀。

一、普通镀铬

普通镀铬镀层光亮,抛光性能较好,溶液对设备的腐蚀性较小,受铁杂质的影响也较小,溶液易维护,应用最广。普通镀铬配方及电镀工艺规范见表 10-2-12。操作时应注意:

表 10-2-12 普通镀铬的工艺规范

含量(g/L) 配方号		1	2	3	4	5	6
组成和操作条件							
铬酐(CrO ₃)		150~180	230~270	280~320	390~410	250~300	200~300
硫酸(H ₂ SO ₄)		1.5~1.8	2.3~2.7	2.3~3.2	3.9~4.1	2.5~3.5	2.0~3.5
三价铬(Cr ³⁺)		1.5~3.6	2.3~5.4	2.8~6.4	3.9~8.2	2.5~7	
Cr-I						0.1~0.4	
Cr-II						0.01~0.04	
C-5							
光亮铬	温度/°C		40~50	40~50	~40	40~45	43~52
	电流密度/(A/dm ²)		10~80	10~20	10~25	10~20	10~20
缎面铬	温度/°C	58~62	58~62	58~62	58~62		
	电流密度/(A/dm ²)	30~45	30~45	30~45	30~45		

1. CrO₃:H₂SO₄ 的重量比值最好在 90~100:1。比值太大,沉积速度慢,镀层光泽度差。需补加硫酸;比值太小,可补加铬酐,或用碳酸钡来沉淀硫酸根。

2. Cr³⁺ 含量应为 CrO₃ 含量的 1%~2%,多数情况下将 Cr³⁺ 控制在 6g/L 以下,不得超过 10g/L。当 SO₄²⁻ 过高,阳极面积太小或导电不良,Cr³⁺ 都容易生高。Cr³⁺ 过高,阳极面积与阴极面积之比为 10~30:1,电流密度=1.5~2A/dm² 通电处理,可使 Cr³⁺ 含量降低。

3. 使用含锑 6% ~ 8% 的阳极, 阳极定期刷洗, 以保证导电良好。

4. 金属杂质会使光亮区变窄, 深镀能力下降。可以用强酸性阳离子交换树脂进行处理。氯根过多亦会使深镀能力下降, 镀层发花、粗糙。因此, 最好用蒸馏水配溶液和补充水, 也可在 60℃ 电解, 除去部分氯根。硝酸根镀层失光、变黑, 可在 60 ~ 70℃ 电解, 除去 NO_3^- , 如用碳酸钡沉积掉 SO_4^{2-} 后再电解, 效果更好。

二、镀硬铬

镀硬铬是在各种基体材料上镀较厚的铬层, 镀层厚度一般在 $20\mu\text{m}$ 以上。由于镀层较厚, 能发挥镀铬层硬度高、耐磨的特点, 没有穿透腐蚀的问题, 但可能遭受应力腐蚀。镀硬铬液配制及电镀工艺规范见表 10-2-13, 操作时应注意:

表 10-2-13 镀硬铬的工艺规范

含量/(g/L) 配方号		1	2	3	4	5	6
组成和操作条件							
铬酐(CrO_3)		150 ~ 180	230 ~ 270	250	250 ~ 300	180 ~ 250	350 ~ 400
硫酸(H_2SO_4)		1.5 ~ 1.8	2.3 ~ 2.7	1.25		1.8 ~ 2.5	1.5 ~ 2
氟硅酸(H_2SiF_6)				4 ~ 6			
氟硅酸钾(K_2SiF_6)					20		
硫酸锶(SrSO_4)					6 ~ 8		
硼酸(H_2BO_3)						8 ~ 10	
氧化镁(MgO)						4 ~ 5	
氢氧化钠(NaOH)							52
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)							3 ~ 5
氟化钠(NaF)							2 ~ 4
糖							0.5 ~ 2
耐磨铬	温度/℃	55 ~ 60	55 ~ 60	50 ~ 60	55 ~ 62	55 ~ 60	20 ~ 45
	电流密度/(A/dm^2)	30 ~ 45	50 ~ 60	50 ~ 80	40 ~ 80	40 ~ 80	30 ~ 60
乳白铬	温度/℃	74 ~ 79	70 ~ 72			70 ~ 72	
	电流密度/(A/dm^2)	25 ~ 30	25 ~ 30			25 ~ 30	

注: 应用最广的溶液成分和工作条件是: CrO_2 50g/L, H_2SO_4 2.5g/L, 50℃, 50A/ dm^2 。

1. 避免铁杂质的积累。当铁杂质达到 15g/L 时, 光亮区变窄, 深镀能力很差。因此, 阳极浸蚀要在另设的浸蚀槽进行, 而不应在镀槽里进行。一旦铁杂质过多, 只能用阳离子交换树脂处理。

2. 避免三价铬的积累。一般要使阴、阳极距离较近。使用比较高的电流密度使沉积速度达到 $50\mu\text{m}/\text{h}$ 以上,可避免三价铬升高。一旦升高,只能用定期电解处理的方法来降低。

3. 不宜使用铬雾抑制剂,尤其是镀 $100\mu\text{m}$ 以上的厚度层。否则镀层容易产生麻点。镀前需进行预处理,镀前处理过程及有关注意事项如下:

1. 凡镀前基体金属的硬度大于 40HRC 的零件,磨光后要在 150°C 热处理 2h。
2. 电解除油的工艺规范见表 10-2-14。

表 10-2-14 电解除油的工艺规范

组成和操作条件	含量(g/L)	组成和操作条件	含量(g/L)
碳酸钠 (Na_2CO_3)	30 ~ 45	温度/ $^\circ\text{C}$	93
磷酸三钠 (Na_3PO_4)	15 ~ 30	电流密度/ A/dm^2	3 ~ 5
氢氧化钠 (NaOH)	7.5 ~ 15	时间/min	阴极 1 ~ 2min、阳极 15 ~ 30s

3. 酸洗时间尽可能短,并要加缓蚀剂,防氢脆。

4. 镀前使基体表面活化的最常用方法是阳极浸蚀。镍合金和某些不锈钢可用阴极浸蚀。

一些钢材是直接在镀硬铬槽中进行镀前反极等预处理方法见表 10-2-15。

表 10-2-15 某些钢材镀硬铬前的处理方法

钢的种类	处理方法	钢的种类	处理方法
低碳钢	阴极处理 0.5 ~ 1min 转入电镀	含锰合金钢	浓盐酸洗, 3.5V 阴极电解数分钟, 逐步增大电流至正常镀
中碳钢	阳极处理 < 0.5min 转入电镀		
高碳钢	以稍高于电镀用的电流密度短时间冲镀, 转入电镀	含镍合金钢	阴极电解除油, 3.5V 阴极电解数分钟, 逐步增大电流至正常镀
铸铁	大电流密度冲击镀, 转入电镀	含铝合金钢	轻微酸洗, 直接电镀
含铬合金钢	阳极处理, 3.5V 阴极电解数分钟, 逐步增大电流至正常镀	含硅合金钢	用含氢氟酸的盐酸酸洗, 然后电镀

镀后应尽快在油、烘箱或真空中进行除氢(尤其是镀前硬度 $\geq 40\text{HRC}$ 的基体)。温度约 $100 \sim 300^\circ\text{C}$, 常用温度为 180°C ; 进间 2 ~ 3h 以上, 镀前硬度 $\geq 55\text{HRC}$ 的基体, 除氢温度要降 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, 除氢时间要适当延长。小零件可在真空烘箱中 180°C 下除氢, 时间 30min。如用油浴除氢, 零件预热到 80°C , 再放入 80°C 油浴, 再升温至除氢温度。

第三章 合金电镀技术

第一节 概 述

现代科学与工业技术的发展对材料表面性能提出了多种多样的要求,仅靠单一金属镀层已不能解决。由各种单金属组成的合金镀层虽可以满足各种特殊表面性能的要求,但没有合金种类繁多,可供选择的范围小。因此,近年来合金电镀的研究与应用日益为人们所重视。采用电沉积方法获得一定组成和结构的合金较冶炼方法要困难得多,因为电沉积合金的基本出发点不是金属而是水离子或络离子,它们还原到金属原子的过程是不可逆的,电解液组成与析出合金的组成之间没有简单的关系,决定电沉积合金组成的是两种金属离子的还原速度,而支配还原速度的主要因素是过电位、电解液中金属离子浓度、络合剂浓度、pH 值、添加剂、温度、搅拌速度以及电极表面性质等。只有很好地控制这些因素才能获得一定组成的合金。据报道迄今已获得的电沉积合金超过 230 余种,大致可分为 4 种类型:A 型——生成连续固溶体的合金;B 型——生成有限固溶体的合金;C 型——生成低共熔混合物的合金;D 型——生成金属间化合物的合金。具体见表 10-3-1。

合金电镀具有如下一系列特点:

1. 可制取高熔点金属与低熔点金属组成的合金;
2. 可制取平衡相图没有的、与冶炼合金明显不同的物相。如过饱和固溶体、高温相、混合相或金属间化合物等,例如 Cu—Sb 冶炼合金 α 相中含 Sb 仅 5%^①,而电镀合金中含

^① 本书百分数 除特别注明外 均为质量分数。

Sb 可达 13% ,Cu—Sb 电镀合金中出现了状态图中约 350℃ 以上稳定的 δ 高温相 ,再如 Ni—Sn 电镀合金中出现了状态图中没有的 1:1 金属间化合物等等 ;

表 10-3-1 二元合金电镀层平衡状态圈的分类

分类	A 型		B 型		C 型	D 型			
	连续固溶体		有限固溶体		低共熔混合物	金属间化合物			
状态图									
电 镀 二 元 合 金	Ag - Au	Au - Cu	Ag - Cu	Ag - Pt	Ag - Bi	Ag - Cd	Cd - Cu	Cu - S	Mn - Sc
	Ag - Pd	Au - Ni	Ag - Pb	Au - Fe	Ag - Co	Ag - In	Cd - In	Cu - Sb	Mn - Zn
	An - Pd	Co - Pt	Ag - Rh	Cd - Sn	Ag - Ni	Ag - Sb	Cd - Ni	Cu - Se	Mo - Ni
	Au - Pt	Co - Pd	Ag - TL	Co - Cu	Ag - Re	Ag - Se	Cd - Pt	Cu - Sn	Nb - Ni
	Bi - Sb	Co - Rh	Au - Co	Co - Mn	Ag - W	Ag - Sn	Cd - Sb	Cu - Te	Ni - P
	Co - Ni	Cr - Fe	Au - Mo	Cu - Fe	As - Pb	Ag - Zn	Cd - Se	Cu - Zn	Ni - Pt
	Cr - W	Cr - Mo	Au - Rh	Fe - Mo	Bi - Cu	Al - Co	Cd - Te	Fe - Ge	Ni - S
	Cu - Ni	Cr - V	Bi - Sn	Fe - Ni	Cr - Sn	Al - Fe	Cd - Ti	Fe - Mo	Ni - Sb
	Cu - Pd	Cu - Mn	Cd - Pb	In - Tl	Cu - Mo	Al - Ni	Co - Bi	Fe - P	Ni - Sn
	Cu - Pt	Pd - Rh	Cd - Zn	Ni - Re	Cu - Pb	As - Cu	Au - Sn	Co - Sn	Fe - Pt
	Ir - Pt	Pt - Rh	Cr - Ni	Ni - Ru	Co - Tl	As - Co	Au - Zn	Co - Tl	Fe - Re
	Ir - Pb	Se - Te	Ga - In	Pb - Tl	Fe - Pb	As - In	Bi - In	Co - V	Fe - Sn
	Mo - W	Ni - Pd	Ge - Sb	Pd - Ru	Ga - Ge	As - Ni	Bi - Pb	Co - W	Fe - Ti
	Pd - Pt		Pb - Sb	Pt - Re	Ga - Zn	Au - Bi	Bi - Se	Co - Zn	Fe - V
			Pb - Sn		Ge - Sn	Au - Cd	Co - Cr	Cr - Mn	Fe - W
					Ge - Zn	Au - In	Co - Ge	Cr - P	Fe - Zn
				In - Zn	Au - Mn	Co - Fe	Cr - Re	Ge - Ni	
				Mn - Pb	Au - Pb	Co - Mo	Cu - Ge	In - Ni	
				Ni - Pb	Au - Sb	CO - P	Cu - In	In - Pb	
				Ni - Tl	In - Sn	Co - Sb	Fe - pd	In - Sb	
				Pb - Zn	Mn - Ni	Pt - Sn	Se - Zn	Sb - Zn	
				Sn - Zn	Ni - Ti	Pt - Zn	Zn - Zr	Sb - Sn	
				Ti - Zn	Ni - W	Re - W	Sb - Se		
					Ni - Zn	Rh - W			

3. 电镀法可获得近年来引起人们广泛关注的非晶态合金 ,如 Ni—P 合金等 ;

4. 单独从水溶液中不能析出的金属如 W、Mo、Ti 等金属可以合金形式析出 ,如 Ni—Mo、Ni—W、Ca—Ti 等 ;

5. 合金电镀中还出现电位较负的金属优先析出的特异现象,如 Zn—Fe、Zn—Ni 等。

第二节 电镀锌合金

电镀锌合金主要有 Zn—Ni、Zn—Co、Zn—Fe 和 Zn—Sn 等合金,锌合金镀层抗蚀性能大大优于锌镀层,因而锌基合金电镀的研究与应用受到国内外的普遍重视。电镀 Zn—Ni 合金对于钢铁具有优异的保护作用,尤其是含 13% Ni 的 Zn—Ni 合金镀层是最理想的高抗蚀性镀层,其抗蚀性是纯锌的 5 倍,镀层硬度可达 250~310HV,有较高的耐磨性,而且使用温度可达 204℃。Zn—Co 合金镀层具有较高的耐蚀性,且随 Co 含量增加而增大。Zn—Co 合金镀层经钝化处理后,在海洋大气和 SO₂ 气体中的耐蚀性大大提高,含 0.6% 和 Co 的 Zn—Co 合金镀层的耐蚀性为纯锌镀层的 3 倍,含 20% Co 的 Zn—Co 合金镀层光亮致密,可作为装饰代铬镀层使用。含 25% Zn 的 Zn—Sn 合金镀层对钢铁具有良好的阳极保护作用,其具有抗 SO₂ 和高温度环境浸蚀的能力,是优良的代铬镀层。含 70%~80% Sn 的 Zn—Sn 合金镀层呈银白色,镀层光亮致密,韧性好,易于焊接。

第三节 电镀锡合金

Sn—Ni 合金镀层致密,外观似亮银,在盐水中具有较高的耐蚀性,含 0.1%~0.5% 的 Sn—Ni 合金具有特别优异的焊接性和流动性,适于电子元件低温焊接。Sn—Sb 合金镀层的韧性、耐蚀性、可焊性及抗氧化性能良好,尤其是含 2%~10% Sb 的 Sn—Sb 合金镀层能避免在电流和电场作用下晶须生长,因此在电子工业中可代替银镀层。含 33%~35% Ni 的 Sn—Ni 合金镀层的硬度较高、耐磨性较高,其表面容易钝化,具有耐强酸和大气腐蚀的能力,甚至在相当浓度的 SO₂、H₂S 气氛中也具有优良的耐蚀性。Sn—Ni 镀层对印刷线路板的抗蚀应用来说,是唯一低成本、高性能的镀层,而且使用温度可达 343℃。Sn—Co 合金镀层色泽类似铬镀层,因而可替代装饰性镀铬而主要用于塑料产品的表面装饰。

第四节 电镀镍合金

电镀磁性合金薄膜,较热扩散法容易,对复杂形状的工件较易涂覆和调节厚度,现已开发出矫顽力大于 100 奥斯特的 Ni—Fe 合金为主的镀层。Ni—Fe 合金镀层作为计算机储存装置的铁磁性薄板的研究报告很多,含 80% dNi 的 Ni—Fe 为基础的三元合金磁性薄膜现已用于信息储存装置中,如 Ni—21% Fe—28% Co。

Ni—Zn 合金镀层和 Ni—Mo 合金镀层称为黑镍,它们主要用于光学仪器内部元件的消光和其它黑色精饰。近年来,根据市场的需要,常在铜或黄铜镀层上电镀黑镍,然后抛除部分铜或黄铜,形成明暗相间的仿古铜色。

采用电镀技术可获得非晶态镍基合金镀层,其硬度高,耐磨性和耐蚀性好,而且具有较好的热稳定性。

第五节 电镀贵金属合金

电镀贵金属合金的研究与应用主要围绕装饰性、功能性和经济性三个方面的要求。

在电镀装饰性贵金属合金方面,为了适应不同消费者的要求和发展不同色调合金,开发出 18K 或 14K 金的 Au—Co、Au—Ni 和 Au—Ni—Co 等合金镀层,还有电镀绿色的 Au—Ag 合金镀层等;在电镀功能性贵金属合金镀层方面,在不锈钢表面电镀 Au—Ag、Au—Cu、Au—Pd 等合金,提高了不锈钢的可焊性,含 40% Pd 的 Ag—Pd 合金镀层具有稳定的低接触电阻,Ag—Sn 合金镀层具有硬度高、耐磨性高和耐蚀性好等特点;从节约贵金属的经济角度出发,开发了许多种低 K 合金电镀,如 44% Au、36% Cu 和 9% Cd 三元合金,镀层光亮、均匀、呈粉红色,低 K 的 Au—Cu—Zn 三元合金镀层的颜色可从黄色至玫瑰色变化。

第四章 非晶态合金电镀工艺

第一节 非晶态合金的结构特性

非晶态合金是一种微观近程有序和远程无序的结构,这种结构特征决定了非晶态金属具有许多晶态金属所不具备的优异特性,如高强度、高耐蚀性、高透磁率、超导性和化学选择性等。非晶态合金之所以具备这些特性,是由于其结构特殊性和化学组成特殊性决定的:

1. 结构特殊性,既不存在结晶金属所具有的晶界、缺陷、偏析和析出物等,表现出各向同性结构。

2. 化学组成特殊性,非晶态合金是多种元素的固溶体,由于非晶态金属特殊的组成、结构特性和其优异的机械、物理、化学特性,人们称其为“世纪性”材料。

第二节 电镀非晶态合金的优点

最早的电镀非晶态合金是1946年Brenner采用电镀技术获得的Ni—P、Co—P镀层。目前,由电镀法制备的非晶态合金镀层已达40余种,见表10-4-1。非晶态镀按元素组成可分为两种类型,金属—金属和金属—金属型非晶态合金。电镀金属—半

金属型非晶态合金是通过在过渡元素中添加 P、B、C、S 等元素制得,其中以 Ni—P 合金的研究最为广泛,深入和系统。一般认为,镀层中 P 含量高于 19%~2%,镀层便表现为非晶态结构。此外,研究较多的还有 Fe—P、Ni—B、Co—P、Co—B 等。金属—金属型非晶态合金是由铁族元素与 Mo、W、Re 和 Gd 共沉积得到的,高熔点金属 Mo、W、Re 和 Gd 不能单独从电解液中析出,但可以与其它金属特别是铁族金属发生诱导共沉积,如 Re—Mo、Fe—W、Ni—Mo、Ni—W 等均为诱导共沉积非晶态镀层,其中大部分属于功能性镀层。

表 10-4-1 非晶态镀层的种类

电 镀	Ni-H	Ni-P	Ni-W	Bi-S	Ir-O
	Pd-H	Fe-P	Co-W	Bi-Se	Ro-O
	Cr-H	Co-Ni-P	Fe-W	Cd-Te	
	Cr-H	Co-Zn-P	Ni-Mo	Cd-Se	
	Cr-W-H	Ni-S	Co-Mo	Cd-Se-S	
	Cr-Mo-H	Co-S	Fe-Mo	Si	
	Cr-Fe-H	Cr-C	Co-Re	Si-C-F	
		Pd-(As)	Co-Ti		
		Ni-B	Fe-Cr		
		Co-W-B	Fe-Cr-P		
化 学 镀		Ni-Cr-P	Fe-Mo-W		
		Ni-Fe-P			
		Ni-P		Ni-B	
		Co-P		Co-B	
		Ni-Co-P		Ni-Co-B	
		Ni-Fe-P		Co-W-B	
		Ni-Mo-P		Ni-Mo-B	
		Ni-W-P		Ni-W-B	
		Ni-Cu-P			
		Pd-P-(H)			
	Pd-Ni-P				
	Ni-Re-P				

与液态急冷等物理方法相比较,电镀法制备非晶态合金具有以下优点:

1. 可以获得其它方法所得不到的非晶态合金。
2. 镀层结构可连续变化,既非晶结构↔晶态结构。

3. 改变电沉积条件,可以制备不同组成的非晶态合金镀层。
4. 可以制作大面积及形状复杂的非晶态合金。
5. 可以在非金属基材上得到非晶态合金。
6. 适于连续作业和批量生产。

第三节 非晶态合金镀层的性能

非晶态合金镀层结构组成特性使其具备了许多优异的性能:

一、耐蚀性

非晶态合金是均匀的单相,不存在晶体缺陷,而且在其表面上能生成均匀的钝化膜,所以耐蚀性有明显的提高。 Ni-P 非晶态合金镀层较 Ni 镀层的耐蚀性更优良,且 Ni-P 非晶态合金的耐蚀性随 P 含量的增加而提高。 Fe-Cr 非晶态合金镀层具有与 SUS304 不锈钢相同程度的耐蚀性。

二、力学性能

Ni-P 非晶态合金镀层具有较高的强度和硬度,特别是 Cr-C 非晶态超硬度铬合金镀层,与普通的硬铬层相比,其硬度更高,耐磨性更优异。而且,普通硬铬层的热强性很差,但超硬铬镀层加热后硬度却大幅度提高,在 600°C 左右达到最高硬度值 2000HV ,超硬铬镀层中含有碳化物,它不仅提高了镀层硬度,同时具有良好的润滑性。

三、磁性

电镀非晶态磁性合金薄膜是最具有代表性的功能镀之一。磁性镀层可分为软磁性镀层和硬磁性镀层两大类,前者包括具有 $20\sim 50$ 奥斯特磁矫顽力的 Ni-Fe 合金镀层,可用于制作计算机存储器件,后者的磁矫顽力约 200 奥斯特以上,可用于计算机、声音和图像记录系统,常用的有 Cu-P 等。

非晶态合金镀层还具有优良的电阻特性、独特的电致发光变色特性,采用电镀技术亦可制取 N 型半导体和 P 型半导体镀层,如 Cd-S 、 Cd-De 等,另外,人们在力图获得大面积太阳能电池和太阳灶的太阳能吸收器,从太阳能的选择吸收特性、耐久性及成本诸

多方面考虑,电镀黑镍和黑铬是最为理想的。

电镀非晶态合金的应用非常广泛,从发动机的主轴、叶片、叶轮、活塞、喷油嘴到各种泵、阀门、管道、压力容器、反应交换器等。此外,非晶态合金镀层在离合器、齿轮、轴承等机件上也已获得应用。

第五章 复合电镀工艺

第一节 概 述

复合电镀是用电镀方法使金属和固体微粒共沉积获得复合材料的工艺过程,由于复合材料综合了其组成相的优点,根据复合镀层基质金属(或合金)和分散微粒的不同,使复合镀层具有高硬度、高耐磨性和良好的自润滑性、耐热性、耐蚀性等功能特性。因此,复合镀便成为表面工程技术最为活跃的领域之一。

复合电镀具有如下一系列特点:

1. 复合电镀不必加热,因而对基体金属或合金的原始组织、性能不产生影响,工件也不会发生变形,此外,人们除采用化学稳定性高的陶瓷颗粒作为增强相制取复合镀层,各种有机物和其它一些遇热易分解的物质颗粒或纤维,也完全可以作为不溶性固体颗粒分散到镀层基质中,形成各种类型的复合镀层。

2. 同一基质金属或合金中可沉积一种或数种性质各异的固体颗粒,同一种固体颗粒也可沉积在不同的基质金属或合金中,从而获得多种多样的复合镀层。而且改变电解液中固体颗粒含量和基质与颗粒的共沉积条件,可使镀层中颗粒含量从零到50%范围连续变化,并使镀层的性质相应的变化。因此,复合电镀技术为改变和调节材料的性能以及满足人们的不同要求,提供了极大的可能性和多样性。

3. 许多机件的功能,如耐磨、减摩等均是由零部件的表面层体现出来的,在很多情况下可以采用某些具有特殊功能的复合镀层取代整体材料,也可在软金属基体上镀适当的

硬复合镀层,因此复合电镀的经济效益十分显著。

4. 适当设计阳极、夹具和施镀参数,可以在复杂形状的基体上获得均匀的复合镀层,还可在零件的局部位置镀覆复合镀层。

5. 与其它复合材料制备技术相比较,复合电镀的投资少,操作简单、易于控制,生产成本低,能耗少。

第二节 复合电镀机理

关于复合电镀的机理研究,就目前来说还远远落后于工艺,这是由于复合电镀的影响因素繁多,如果说金属电沉积是涉及液-固两相界面上的物质基本粒子与物质基本粒子的运动和交换的话,那么复合电镀则是多相交界面上物质基本粒子与物质颗粒的复合运动与交换。复合电镀过程中,固体微粒均匀分散于电解液中,但固体微粒有可能不发生沉积,因而得不到复合材料镀层。人们研究发现,不带电的非金属微粒表面必须吸附某些带正电荷的阳离子,使微粒成为电带“离子团”,带正电荷的固体微粒在流动的溶液中迁移到阴极表面附近,然后吸附在阴极表面,并不断被沉积着的基质金属所掩埋、捕获,最终实现共沉积,获得复合镀层。Guglielmi的两步吸附理论认为,微粒的复合过程要经历以下三个阶段,如图 10-5-1 所示。

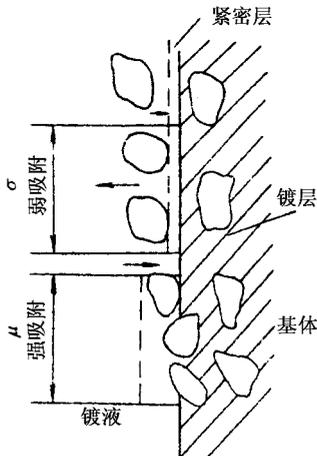


图 10-5-1 二个阶段共析反应的示意图

第一阶段:要使微粒大量、均匀地沉积在基质中,必须使微粒不断向阴极表面迁移,这可通过搅拌方法实现。微粒被带电离子及溶剂所包覆,并运动到阴极的紧密层外侧形成弱吸附,这是一种可逆吸附,其实质是物理吸附。微粒向阴极表面运动的驱动力在于机械作用,电场力的作用很微弱。可见,搅拌强度和方式以及阴极的形状,对于微粒的运动以及吸附有很大影响。

第二阶段:在界面电场的作用下,微粒上的吸附膜消除,在高电位电梯度双电层内,带电微粒受电场力的作用吸附在阴极表面,这是一种强吸附,其实质为化学吸附。这一阶段不仅存在物理吸附向化学吸附的转化,同时还存在已发生化学吸附微粒的解吸与脱落,这与电流密度、微粒的形状、尺寸以及搅拌方式、强度有关。

第三阶段:发生了化学吸附的微粒被不断沉积的金属基质所掩埋,在掩埋过程中,由于外界的冲击作用仍可使微粒脱落而重新进入溶液中。一般认为,只有当微粒被沉积的金属基质至少掩埋 $2/3$ 时,微粒才真正被基质“捕获”,微粒与基质发生了“嵌合”,从而实现了固体微粒与基质金属(或合金)的共沉积。

影响非导电固体微粒沉积的因素繁多,如镀液中固体微粒含量、电流密度、镀液温度、搅拌方式和强度、镀液 pH 值等,不同的镀液和不同的固体微粒,上述诸因素的影响大体是相似的:

(1) 镀液中微粒含量的影响 镀液中微粒含量对镀层中微粒的沉积量有很大影响。当镀液中微粒含量不很高时,随微粒含量的增加,镀层中沉积的微粒数量迅速增多;当镀液中微粒含量达一定浓度后,进一步增大其浓度,镀层中微粒沉积数量不在明显增多(如图 10-5-2 所示)。显而易见,随镀液中微粒含量增加,运动到阴极表面并产生物理吸附和化学吸附的微粒数量也将增多,从而导致镀层中沉积的微粒数量增加。

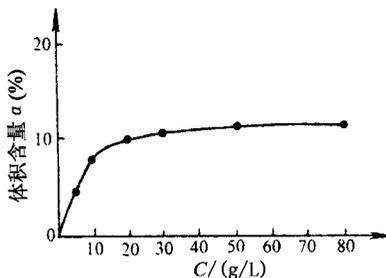


图 10-5-2 镀液中粒子含量对复合量的影响

(2) 电流密度的影响 镀层中 Al_2O_3 微粒含量与电流密度间关系存在峰值特性,如图 10-5-3 所示。随电流密度增大,镀层表面阴极极化增强,单位时间内微粒的沉积量

和基质金属的沉积速度均增大,但不同电流密度范围内两者增大的速度和幅度不同。电流密度小于 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 时,随电流密度增大,阴极表面对 Al_2O_3 微粒的吸附能力随镀液内电场强度的增大而增强,阴极表面吸附的微粒增多且相对稳定,微粒的沉积速度的增加大于基质金属沉积速度的增加,因此镀层中微粒含量增加;当电流密度大于 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 后,随电流密度增大,微粒沉积速度的增加比基质金属沉积速度的增加慢,故镀层中微粒含量降低。

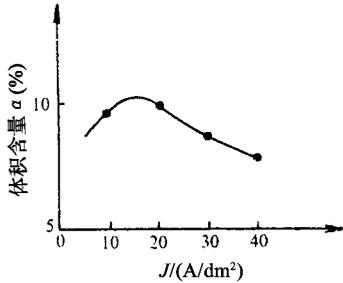


图 10-5-3 复合量随电流密度的变化

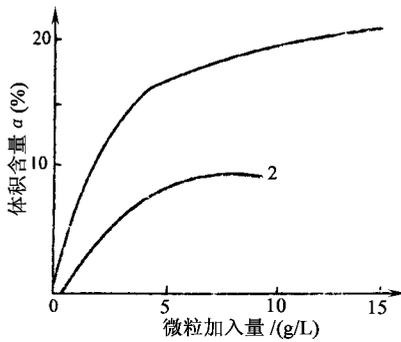


图 10-5-4 Al_2O_3 加入量及搅拌方式对镀层中微粒含量的影响

1—横旋转 2—纵旋转

(3) 搅拌方式与强度的影响 搅拌方式不同,搅拌强度和微粒在镀液中的运动剧烈程度、运动方式也不同,研究表明,微粒尺寸和镀液中微粒含量一定时,搅拌方式不同,则镀层中微粒含量也不同,见图 10-5-4。刘国欣等人的研究进一步表明,搅拌强度对微粒的沉积量有很大的影响(见图 10-5-5)。随搅拌间歇时间缩短,搅拌强度增大,微粒运动加剧,这不仅有利于微粒均匀地悬浮于镀液中,同时微粒与阴极接触几率增大,单位时间内吸附在阴极表面的微粒数量增多,从而使镀层中微粒含量增加;但是,搅拌强度过大,则造成微粒与阴极表面频繁的强烈碰撞,这不仅使微粒在阴极表面难于停留,而

且会导致已吸附或未被完全“捕获”的微粒脱落和重新落入镀液中,不利于微粒与基质金属的共沉积,从而使镀层中微粒含量减少。不同粒径、不同微粒含量镀液复合电镀的最佳搅拌强度须通过实验来获得。

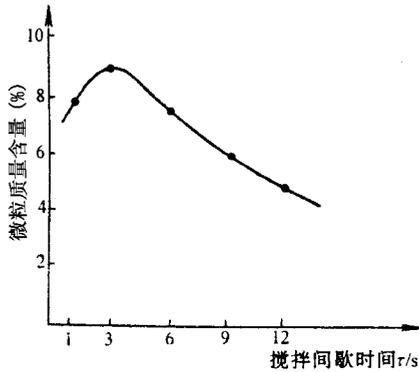


图 10-5-5 搅拌间歇时间与微粒含量的关系

(4) 镀液温度的影响 镀液温度与镀层微粒含量的关系如图 10-5-6 所示,镀层中微粒含量随镀液温度的升高而减少。这种现象是离子热运动与微粒悬浮性能的综合反应,当温度升高,离子运动加剧,离子的剧烈运动将使阴极对微粒的吸附能力降低,不利于微粒的共沉积。另外,温度升高,镀液粘度下降,悬浮能力变差,微粒快速下降沉到镀槽底部。

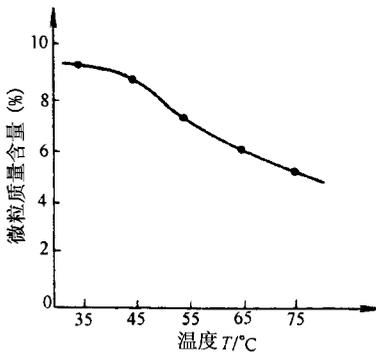


图 10-5-6 镀液温度与镀层微粒含量的关系

(5) 镀液 pH 值的影响 许多研究表明,镀液的 pH 值对微粒共沉积亦有一定影响,随 pH 值增大,镀层中微粒含量降低,见图 10-5-7。在酸性镀液中,固体微粒优先吸附 H^+ 。但随镀液 pH 值增大,镀液的 H^+ 将减少,吸附在微粒表面的 H^+ 数量也将减少,由复合电镀机理知,这将影响带电微粒在阴极表面的吸附,从而使微粒共沉积量降低。

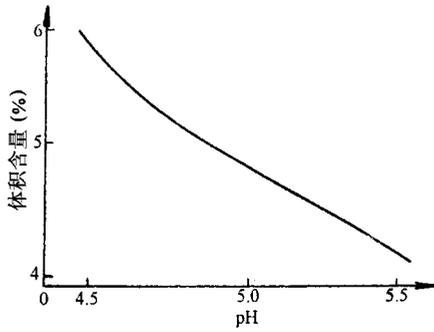


图 10-5-7 pH 值对镀层中 Al_2O_3 含量的影响

此外,微粒的物理性质、化学性质以及其几何尺寸、镀液中添加的表面活性剂等,均对微粒的共沉积有较大的影响。一般认为:导电微粒的共沉积量比不导电的高,大尺寸微粒嵌入的体积含量比小尺寸的高,适量添加表面活性剂可促进微粒的共沉积。

第三节 复合镀层的种类与性能

目前,采用电镀法制取的复合镀层的种类很多,可在软的金属基质中沉积硬质颗粒或软质颗粒,还可在硬的金属或合金基质中沉积硬质微粒或软微粒,以提高基质的抗磨性和减摩性。总之,复合镀层制取往往是为获得某二或某些特殊功能,现已开发并获得一定应用的复合镀层如表 10-5-1 所示。根据基质与复合微粒的种类不同,以及复合镀层中微粒含量与分布不同,复合镀层的性能变化非常大,图 10-5-8 为基质与复合微粒不同组合后的一系列性能。下面将分别加以详细论述。

表 10-5-1 复合材料镀层的种类

基 材	复合的粒子									
Ni 或 Ni-Alloy	Al_2O_3	TiO_2	ZrO_2	ThO_2	SiO_2	SiC	B_4C	Cr_3C_2	TiC	WC
	BN	H(N,C)	金刚石	MoS_2	$(\text{CF})_n$	$(\text{C}_2\text{F})_n$	PTFE	PFA		
Cu	Al_2O_3	TiO_2	ZrO_2	SiO_2	SiC	ZrC	WC	BN	$(\text{CF})_n$	Cr_2O_3
	PTFE									
Cr	Al_2O_3	SiC	WC							
Co	Al_2O_3	SiC	Cr_3C_2	WC	TaC	ZrB_2	BN	Cr_3B_2	TPFE	

基 材	复合的粒子						
Au	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	TiO ₂	CeO ₂	TiC	WC	Cr ₃ B ₂
Ag	Al ₂ O ₃	SiC	(CF) _n	PTFE			
Zn	Al ₂ O ₃	SiC	(CF) _n	PTFE			

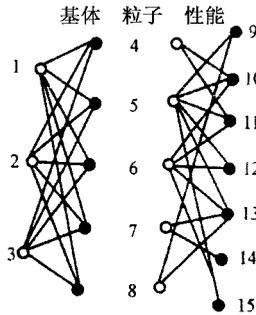


图 10-5-8 基材、粒子及性能的组合示意图

- 1—软金属 Cu, Zn, Ag, Au ; 2—硬金属 Ni, Cr, Co ; 3—硬合金 Ni-P, Ni-W ;
 4—软粒子 ; 5—硬粒子 ; 6—润滑 ; 7—发光 ; 8—非电导 ; 9—抗蚀性 ;
 10—耐磨性 ; 11—低摩擦 ; 12—非粒附 ; 13—电气 ; 14—发光 ; 15—装饰

第四节 抗磨复合镀层

众所周知,材料中含有硬质颗粒时,材料的硬度和耐磨性均有所提高。一方面硬质颗粒具有承载、阻碍磨料对基质的磨损等抗磨作用,同时硬质颗粒还具有减轻甚至消除摩擦副间粘着的作用。为此,人们在硬的或软的基质中沉积硬质微粒(如 Al₂O₃、TiO₂、SiO₂、WC、ZrO₂、Cr₃C₂、TiC)制取复合镀层。

一、镍基复合镀层

镍基复合镀层的研究较为广泛,所采用的镀液,一般 Watts 镀液比氨基磺酸盐镀液更为流行。表 10-5-2 为两种镀液的组成。

表 10-5-2 镍镀液的组成

Watts 镀液		氨磺酸盐镀液		Watts 镀液		氨磺酸盐镀液	
硫酸镍	210 ~ 330g/L	氨磺酸镍	320g/L	硼酸	30 ~ 40g/L	硼酸	45 ~ 67g/L
氯化镍	30 ~ 60g/L	溴化镍	22 ~ 30g/L	温度	45 ~ 60℃	温度	50℃

Al_2O_3 (亚微米粒度的 α 或 γ 型) 已用来与镍共沉积。T. S. SUDARSHAN 等人研究发现, 弥散微粒在溶液中的体积含量低于 150g/L 时, 镀层中共沉积微粒的体积分数与镀液中微量含量呈正比关系。但也有研究报道 Al_2O_3 微粒共沉积数量稳定的增加一直到镀液中 Al_2O_3 含量为 100g/L, 此后镀液中 Al_2O_3 含量进一步增加时, 共沉积的 Al_2O_3 数量也不再增加; Nwoko 和 Sheir 采用颗粒很细 (0.005 ~ 0.05 μm) 的 Al_2O_3 微粒进行复合电镀发现, 镀液中 Al_2O_3 含量达 60g/L 以前, 共沉积微粒数量下降。可见, 复合电镀时, 共沉积的复合微粒含量不仅与镀液中微粒含量有关, 微粒的尺寸对其也有较大影响。当镀液中微粒含量一定和微粒粒径在 0.05 ~ 1 μm 范围内, 共沉积的 Al_2O_3 量随微粒尺寸的增大而增加 (如图 10-5-9 所示)。电流密度对 Al_2O_3 共沉积的影响目前尚无统一的认识,

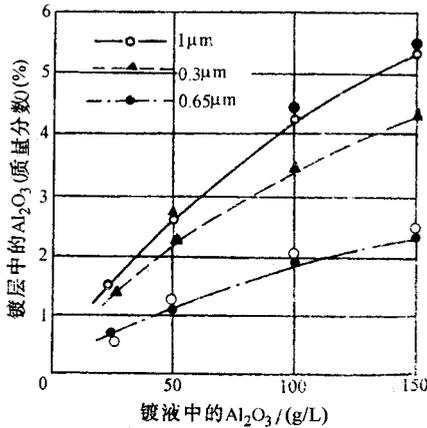


图 10-5-9 在镀层不同尺寸 Al_2O_3 微粒含量随其在镀液中含量变化的关系

有些研究认为 Al_2O_3 共沉积量随电流密度增加而降低, 而有些研究却得出了与此相反的结果。镀液的 pH 值在 2 ~ 5 范围时, pH 值对镀层中 Al_2O_3 的含量似乎没有影响, 但当 pH 低于 2 时, 得不到令人满意的复合镀层, pH 值低于 1.6 时只有极少量的 Al_2O_3 微粒发生了共沉积, 甚至得不到任何 Al_2O_3 的共沉积。各种添加剂对 Watts 与 Ni 的共沉积有一定影响, 作为光亮剂而添加尿素对共沉积是不利的, 阴离子表面活性剂 (如十二烷基硫酸

钠、木质磺酸钠等)的添加对共沉积有促进作用,而阳离子表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化氨、十八烷基溴化氨)会导致复合镀层恶化。 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层的显微硬度比纯Ni镀层高1.5~2倍,且随复合镀层中 Al_2O_3 含量增加而提高。复合镀层中 Al_2O_3 微粒含量一定时,复合镀层的硬度随 Al_2O_3 微粒尺寸的减少而增大。 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层的屈服强度和抗拉强度高于纯Ni镀层/其中抗拉强度较纯Ni镀层提高4倍,而且在较高温度下仍保持其屈服强度和延展性。尽管 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层的抗氧化能力高,但其耐蚀性低于纯镍镀层,复合镀层的耐蚀性随 Al_2O_3 含量增加而降低。

TiO_2 、 TiC 、 WC 、 SiC 等硬质微粒也被成功地由Watts镀液和氨基磺酸盐镀液与Ni共沉积,与复合电镀有关的各种因素对这些微粒共沉积的影响与上述对 Al_2O_3 共沉积的影响相同。复合镀层中微粒体积百分含量相同时, $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的显微硬度高于 $\text{Ni}-\text{TiO}_2$ 。 $\text{Ni}-\text{TiO}_2$ 复合镀层的耐蚀性优于纯Ni镀层。 $\text{Ni}-\text{WC}$ 复合镀层的耐磨性优于 $\text{Ni}-\text{TiC}$ 和 $\text{Ni}-\text{SiN}$ 复合镀层。叶裕中等人通过在Watts镀液中添加 ZrO_2 微粒(纯度99.9%、密度 $5.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径 $1.35\mu\text{m}$)获得了 $\text{Ni}-\text{ZrO}_2$ 复合镀层,并研究了复合镀层的抗氧化性能。他们的研究表明,镀液中 ZrO_2 含量低于 $50\text{g}/\text{L}$ 时, ZrO_2 共沉积量随镀液中 ZrO_2 含量增加而增多;当电流密度小于 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 时,电流密度增大对 ZrO_2 的共沉积有促进作用,而电流密度大于 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 后,进一步增大电流密度将使镀层中 ZrO_2 体积百分含量降低,镀液pH值、镀液温度T及电镀时间对复合镀层中 ZrO_2 体积百分含量几乎没有影响,如图10-5-10所示。 850°C 高温氧化性能试验表明: $\text{Ni}-\text{ZrO}_2$ 复合镀层的高温抗氧化性能优于纯Ni镀层,且随 ZrO_2 含量增加其抗高温氧化性不断提高(见图10-5-11),进一步研究表明,复合镀层中 ZrO_2 含量一定时, $\text{Ni}-\text{ZrO}_2$ 具有优异的高温抗氧化性能,并将随试验温度提高而表现得越加明显,最高可达纯Ni镀层的3倍以上(见表10-5-3)。刘国钦等人采用Watts镀液通过复合电镀制出了镍—金刚石复合镀层,并研究了电流密度、温度、搅拌强度对金刚石共沉积的影响。电流密度(J)与微粒含量的关系如图10-5-12所示, $J < 3\text{A}/\text{dm}^2$ 时,微粒含量随电流密度的增加而增加, $J = 3\text{A}/\text{dm}^2$ 时,微粒含量达极大值(质量分数10.4%), $J > 3\text{A}/\text{dm}^2$ 时,微粒含量随电流密度增加而减少。研究指出,在 $J < 3\text{A}/\text{dm}^2$ 范围内,当电流密度增加时,阴极表面对金刚石微粒的吸附能力随镀液内电场强度的增大而增强,阴极表面吸附的金刚石微粒多且相对牢固,而且电流密度增大会加速镍的沉积,增强了基质对复合微粒的“掩埋”能力,结果使镀层内微粒含量增加。但当 $J > 3\text{A}/\text{dm}^2$ 时,镍的沉积量大大加快,超过了金刚石微粒的沉积速度,使得微粒含量减少。

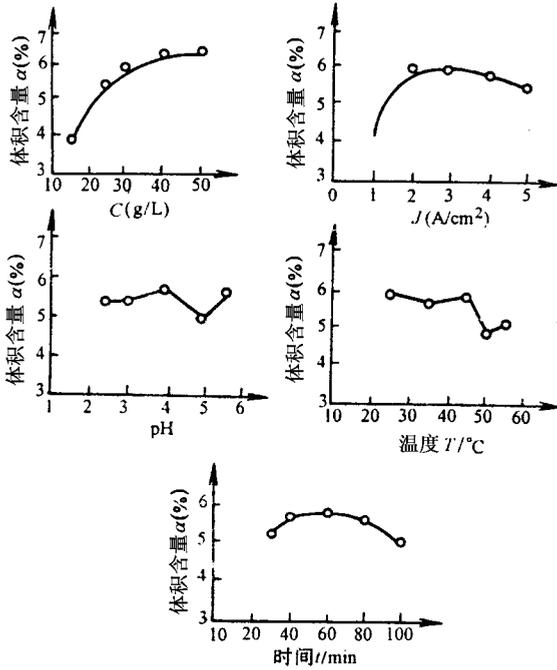


图 10-5-10 五个因素和镀层中 ZrO_2 含量(α)的关系

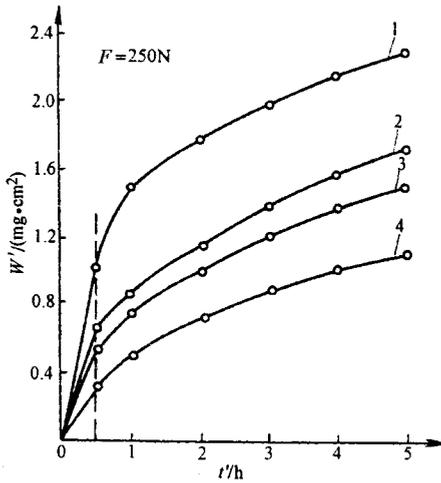


图 10-5-11 氧化时间(t')和氧化膜重量(W')的关系

1—纯镍镀层 2—2.52% ZrO_2 复合镀层；

3—5.87% ZrO_2 复合镀层 4—6.95% ZrO_2 复合镀层

表 10-5-3 不同温度时氧化膜重量/(10^{-1} mg/cm^2)

温度/K	重量	镀 层	
		纯 Ni	含 5.6% ZrO_2
873		1.886	0.958
973		4.029	1.749
1073		8.607	3.874
1173		18.386	5.831
1273		39.276	10.646
1373		83.898	19.436

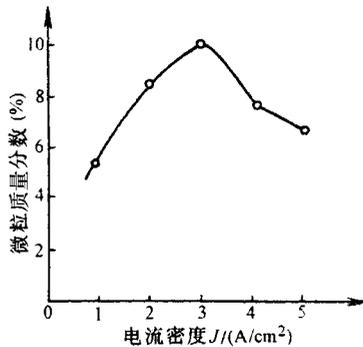


图 10-5-12 电流密度与微粒含量的关系

复合镀层的耐磨行为依赖于微粒的尺寸、形状、体积含量及基质的磨损特性,晶体结构、摩擦副间的互溶度、硬度等对复合镀层的磨损行为也有重要影响,图 10-5-13 给出了几种镍基复合镀层的耐磨性。

二、钴基复合镀层

在干摩擦滑动磨损情况下,由于镍与大多数其它金属和合金发生粘着而不能被采用。而且,尽管镍基复合镀层的性能优于纯镍镀层,但对于高温耐磨应用来说,镍基复合镀层并非是最合适的材料。而钴的晶体结构为密排六方结构,且具有良好的耐磨和摩擦性能,因此由硬质微粒增强的钴基复合镀层具有良好的耐磨性。由图 10-5-13 可知,钴基复合镀层的耐磨性优于镍基复合镀层, $\text{Ni}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合镀层的耐磨性在 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间保持不变,这一温度范围内生成了 Co_3O_4 。

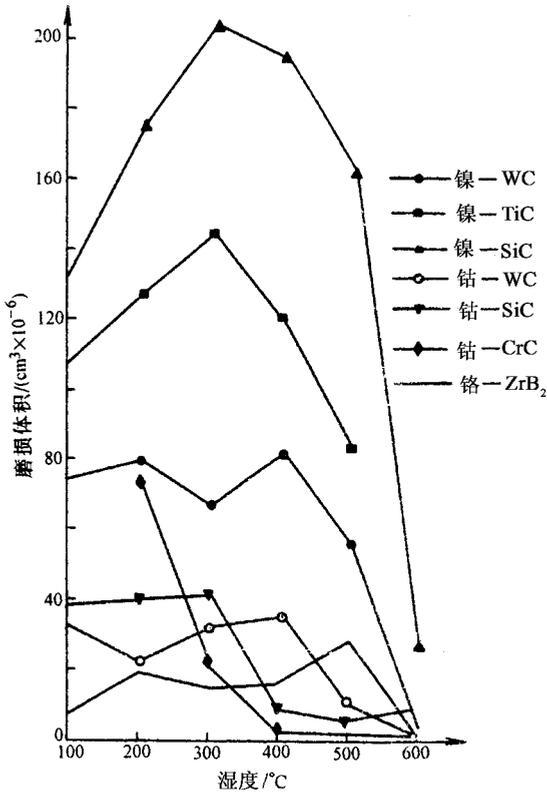


图 10-5-13 复合镀层的耐磨性

三、铬钴基复合镀层

铬具有良好的耐磨、抗氧化性,因而是一种引人注目的金属基质。Addison 和 Kedward 从含 400g/L Al₂O₃ 和 1g/L 硫酸亚铈的镀液中制备了 Cr—Al₂O₃ 复合镀层,复合镀层的耐磨性直到 200°C 都优于纯铬镀层。另外,许多研究报道了从六价镀液中共沉积 Cr 和 TiO₂,从三价镀液中共沉积 Cr 和 Cr₃O₂ 等。哈尔滨工业大学的胡信国等人从常规六价镀液中共沉积 Cr 和 SiC 微粒(平均粒径 2.0μm),报道指出,从常规的标准 Sargent 镀液中(组成:CrO₃ 250g/L、H₂SO₄ 2.5g/L),将非导电 SiC 微粒与 Cr 共沉积是十分困难的,当微粒在溶液中的含量达到 400g/L 以上,并添加微量稀土元素离子时, SiC 微粒才能与 Cr 共沉积而形成 Cr—SiC 复合镀层, Cr—SiC 复合镀层的硬度比纯铬镀层有明显提高,其硬度可达 1400HV(纯铬层硬度为 910HV)。

四、其它金属基复合镀层

在电镀技术中,对铜与 Al_2O_3 、 SiC 、 ZrO_2 等惰性微粒的共沉积的研究不多。一些研究表明,在酸性硫酸铜镀液中 Al_2O_3 、 SiC 、 ZrO_2 、 TiO_2 等非导电微粒不能与 Cu 发生共沉积,但用普通镀液可将铜与不溶于镀液的非导电微粒共沉积,铈、铈等单价阳离子以及氨基酸具有促进共沉积的有益作用。非导电微粒在酸性硫酸铜溶液中不能在垂直的阴极上显著沉积,这一点对于工件的 Cu —非导电微粒抗磨复合镀层的制备非常重要。

ITRI 开发了 Sn — SiC 抗磨复合镀层,ITRI 发现, SiC 微粒在碱性镀液中比在酸性镀液中更易沉积,而且为获得最高微粒含量, SiC 在镀液中的最佳含量为 400g/L 。Wiesner 等人利用含有香豆素和磺酸本质素的氟硼酸铅镀液制备出铅或铅合金基质的 Al_2O_3 、 TiO_2 复合镀层。而且铅基质为无晶须结构,复合镀层的抗蠕变性能低于其合金。哈尔滨工业大学王殿龙等人开发了常温电镀 Fe — P — Al_2O_3 复合镀层和工艺,复合电镀工艺为

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	400g/L
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1 \sim 5\text{g/L}$
HRC - 1	0.5g/L
HRC - 2	1.0g/L
Al_2O_3 (平均粒径 $7\mu\text{m}$)	$30 \sim 50\text{g/L}$
pH 值	1.0 ± 0.5
电流密度	$10 \sim 30\text{A/dm}^2$
温度	$20 \sim 40^\circ\text{C}$

获得的复合镀层光亮、致密、无裂纹,镀层中 Al_2O_3 微粒含量的体积分数最高达 35% ,镀层硬度 $800 \sim 1100\text{HV}$,耐磨性比低温镀层提高 $5 \sim 10$ 倍,是一种较理想的耐磨功能性镀层,现已应用于洗煤机叶轮表面,获得了较好的经济效益。

第五节 减摩复合镀层

在高温、高速和低压、高压环境下工作的机械零部件往往不能采用油脂类液体润滑剂,常常采用固体润滑剂,这在滚动和滑动接触中经常出现。为减少摩擦或磨损,固体润滑必须具有如下系列特性:

1. 具有低剪切强度和低摩擦因数。
2. 在承载及摩擦副运动情况下能与基体保持较牢固的整体结合。
3. 微粒分布均匀, 润滑膜能均匀覆盖基体表面。
4. 不污染磨损表面。

为了满足上述特性要求, 人们将具有润滑特性的固体微粒与金属共沉积, 制备出多种具有自润滑特性的复合镀层, 并取得了令人满意的效果。对于电镀减摩复合镀层来说, 推荐的基质为 Ni、Cu、Pb、Sn 及其合金等, 复合微粒则多为 MoS_2 、石墨、氟化石墨 $(\text{CF})_n$ 、聚四氟乙烯 (PTFE)、云母和氮化硼 (BN) 等。

与液体润滑剂相比较, 自润滑复合镀层有下列优点:

1. 自润滑复合镀层的温度适应范围宽, 在摄氏百度的高温和零下几十度的低温环境下工作, 镀层的自润滑性能均无太大变化。而在高温和低温下, 液体润滑剂很难使用。
2. 固体润滑剂的蒸汽压很低, 一般不于 1Pa, 即使是在宇宙空间的高真空条件下, 也很难挥发和分解。因此, 复合镀层的润滑性能比较稳定, 而且还减少了废气对环境的污染。这是液体润滑剂无法比拟的。
3. 固体润滑剂的化学稳定性多半都较高, 可将复合镀层用于有机溶剂、强碱性、酸性介质中, 不象液体润滑剂那样, 在应用上有很多限制。
4. 自润滑复合镀层不需要定期补充润滑剂, 当然也就不存在储存与保管润滑剂的问题, 不需要像液体润滑剂那样加强密封和保管, 以减少时效变化。使用这种镀层, 几乎没有润滑剂的流失, 因而对环境的污染很小。对于容易产生放射性物质污染的核工业和对防污染要求, 极高的食品工业, 这个特点更有意义。
5. 由于自润滑复合镀层无需周期性的补充和添加润滑剂, 因此, 在设计、加工机械设备时, 就可以不必设计加工润滑油的油孔和油道。同时, 还省去了设计、制造和安装润滑油的过滤、循环等润滑系统的设备。

石墨是一种常见的固体润滑剂, 它可以和 Ni 或 Cu 等金属共沉积而形成复合镀层, 但石墨在高温、高压、高速以及潮湿的情况下, 很快会失去润滑作用。而氟化石墨 $(\text{CF})_n$ 即使在高温、高速、高压的摩擦状态下, 仍能保持良好的摩擦性能, 其摩擦因数并不因温度的变化而显著改变。因此, 国外已研究了氟化石墨与金属镍、铜、锡的共沉积工艺以及这类复合镀层的摩擦磨损性能。这类复合镀层还具有很好的抗擦伤性能, 可用于气缸型面、发动机内壁、活塞环、轴承及其它机器的滑动部件上。日本还在水平连铸机结晶器内部电镀镍-氟化石墨复合镀层, 以提高结晶器的使用寿命。人们研究发现, 采用 $(\text{CF})_n$, 作为固体润滑剂制备自润滑复合镀层时, 铜作为基质比镍好; 铜基和镍基复合镀层中

(CF)_n 含量的体积分数甚至低于 1% 时,也能降低摩擦因数和磨损率;只有在镀液中固体润滑剂浓度超过一定体积分数(如在 Cu—(CF)_n 情况下为 3%)时,复合镀层的耐磨性才有显著的改善;对于共沉积的自润滑复合镀层,在各种条件下的磨损速率和承载能力,铜基的均优于镍基的。

MoS₂ 是一种理想的固体润滑剂,可采用氨基磺酸镍镀液沉积 Ni—MoS₂ 复合镀层,其条件如下;

氨基磺酸镍	268g/L
硼酸	28g/L
MoS ₂	25% ~ 60%(体积分数)
温度	50℃
电流密度	3A/dm ²

可获得 MoS₂ 含量达 25%(体积分数)摩擦因数 0.05 ~ 0.18 的自润滑复合镀层。

利用聚四氟乙烯优良的减摩和润滑性,能获得 Ni—PTFE 复合镀层,它不仅具有优良的润滑性。而且防水、防油和脱模性好,所以可应用在汽车和机械零部件、阀门、玻璃制造用铸模和塑料成形用模具上。

六方晶系的 BN 是具有优良的耐热性和抗氧化性的固体润滑剂。用电镀或化学镀的方法获得的 Ni—P—BN 复合镀层有比 Ni—P、Ni—P—SiC 和硬铬镀层低的摩擦因数,而且在加热状态下仍保持润滑性能。

Cu—BaSO₄ 复合镀层可以在加有促进剂的酸性硫酸盐镀液中共沉积。由于 BaSO₄ 微粒具有抗粘着性能,这类复合镀层可在滑动接触的情况下应用。

第六节 耐高温复合镀层

随着超音速飞机飞行速度的提高、燃气轮机功能的不断改进,以及各种宇航装置的出现,使得各种动力可增加 39% ~ 45%。研究在高温下耐磨损、抗氧化、并能保持高强度的材料,是一项很迫切的任务。

经过研究发现,钴基复合镀层例如 Co—Cr₃C₂、Co—ZrB₂、Co—SiC、Co—WC 等均具有较优良的高温耐磨性能。特别是在大气干燥、温度高达 300 ~ 800℃ 的条件下,它们仍能保持优良的耐磨性和高温抗氧化能力。英国将 Co—Cr₃C₂ 复合镀层应用在飞行发动

机上,如活塞环、制动器和起动装置的弹簧上,当温度高于 300°C 时,这种 $\text{Co}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 复合镀层在接触摩擦面上生成耐热性好的 $\text{Co}-\text{Cr}$ 合金。据报道, $\text{Co}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 复合镀层对锤锻模也呈良好的耐磨性,可以和热喷涂的碳化铬相媲美。

铬和氧化铬、硼化锆、硼化钽等陶瓷离子共沉积而获得的复合镀层,具有很好的抗高温氧化性能。在铬基复合镀层中,铬—硼化锆和铬—硼化钽最有前途。为了满足原子核反应堆中高温核探测器绝缘密封引出头的抗氧化性能,我国研究了 $\text{Cr}-\text{ZrO}_2$ 和 CrB_2 等复合镀层的电沉积工艺,这类复合镀层在 700°C 以上的高温下抗氧化性能良好,满足了产品的使用要求。

由于复合的微粒硬度高、难以熔化,如一些氧化物、碳化物、硼化物等,与 $\text{Ni}-\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}-\text{P}$ 、 $\text{Ni}-\text{B}$ 等基质形成复合镀层,不仅有耐磨效能,还具有良好的耐高温性能。 $\text{Ni}-\text{P}-\text{SiC}$ 镀层在高温下使用,能保持与基材间的良好结合。与电镀镍相比, $\text{Ni}-\text{P}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层在高温下磨损量很少,抗氧化性能好。在软的基质中加入硬质相,也可提高基质的高温蠕变性能,以 WC 、 TiC 作为添加相的 $\text{Pb}-\text{WC}$ 、 $\text{Pb}-\text{TiC}$ 复合镀层在高温情况下具有良好的蠕变强度。

第七节 耐蚀复合镀层

众所周知,当光亮镍/铬镀层中的铬层如果具有适当的微孔或微裂纹结构时,其抗蚀性可得到显著改善。因为,当铬镀层有大量微孔和微裂纹时,会使大面积的镍底层暴露出来,由于此时的腐蚀电流是均匀分布的,所以每个孔洞或裂纹处电流密度很低。在这种有利情况下,腐蚀电流全部或基本上导向镍底层,而铬相对镍为阴极未被腐蚀。采用大量微孔或微裂纹铬覆盖层以后,其底层的镍是遭受均匀的电化学腐蚀,而不是象采用普通镀铬时那样高度集中在少数孔洞处。为了获得存在微孔和微裂纹的铬镀层,可采用镀铬时与不导电的材料共沉积,从而获得一些微小的、不会沉积铬的绝缘区域,使后续的铬镀层中存在许多微孔结构。可见,运用复合镀层可提高装饰性和防护性镀层的抗蚀能力。

近年来,通过复合电镀获得不锈钢镀层方面引起了人们的关注,在普通碳钢上电沉积不锈钢取代整体不锈钢器件,节约大量价格较为昂贵的不锈钢材。但是,按照 Fe 、 Ni 、 Cr 三元合金元素在不锈钢中的比例,电沉积出 $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}$ 三元合金,由于种种困难至今

尚未获得成功。但是,若将铬以微粒形式悬浮于镀液中,电沉积(Fe—Ni)—Cr复合镀层,则较易实现,这种复合镀层再经过热处理扩散后形成与不锈钢成分相近的合金。天津大学郭鹤桐等人根据上述指导思想,采用复合电镀法制取了成分类似于304不锈钢的69Fe—16Ni—15Cr的复合镀层,其复合电镀工艺为

FeSO ₄ ·7H ₂ O	105 ~ 200g/L
NiSO ₄ ·6H ₂ O	260 ~ 330g/L
NiCl ₂ ·6H ₂ O	22g/L
H ₃ BO ₃	40g/L
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	25g/L
糖精	8g/L
稳定剂	2ml/l
金属铬粉(平均粒径 3μm)	50 ~ 200g/L
pH	2.0 ~ 4.5
温度	58 ~ 65℃
电流密度	0.5 ~ 10A/dm ²

对制取得(Fe—Ni)—Cr复合镀层在氮保护气氛中950℃、16h扩散热处理,其抗腐蚀能力较未经热处理的(Fe—Ni)—Cr复合镀层提高了20多倍,已接近304不锈钢。由于热处理后的组织为以γ相为主兼有一定量的α相和(Fe、Cr)₂₃C₆合金碳化物的混合组织,所以镀层的抗腐蚀性能较单一γ相的304不锈钢稍差一些,

Ni—Pd复合镀层的化学稳定性高于普通镀镍层,这是由于钯的标准电极电位比镍正得多,在腐蚀微电池中,钯是阴极。在复合镀层中,只要含有不到1%体积分数的钯微粒,即可使基质金属镍强烈地阳极极化,结果引起镍层阳极钝化,提高了复合镀层的化学稳定性。根据相同的原理,除钯之外,还可向复合镀层中引入比较便宜的铜、石墨或导电的金属氧化物(Fe₃O₄、MnO₂等)微粒,也能起到提高以镍、钴、铁、铬、铝等为基质金属的复合镀层化学稳定性的作用。

第六章 电铸工艺

第一节 概 述

电铸是通过电化学的方法将金属沉积在芯模上,然后再将两者分离,制造出与芯模逆反形状的金属制品的一种工艺。电沉积的原理与电镀相同。所不同的是电镀层一般镀层较薄,如 $0.0005 \sim 0.05\text{mm}$,而电铸层则较厚,从 $0.025 \sim 25\text{mm}$;另一种不同点是电镀层要求与基体金属有良好的结合力,不允许有镀层剥落的现象发生,而电铸则要求整个与基体芯模脱离。

电铸成型具有精度高,能做到毫发再现,尺寸精度可达到 $\pm 2.5\mu\text{m}$ 。电铸还能制造出用机械加工方法所无法制造出来的形状复杂的金属制品。

由于电铸制品与芯模的母体是逆反形状,因此能将难以精加工的内型面转到容易加工的外型面上来。

但电铸成型速度较慢,电铸层的均匀度也较差。

第二节 电铸的应用

电铸的应用主要有三个方面:

1. 复制品的制造 如用电铸方法制造佛像和其他形状复杂的工艺品的复制,其精度几可乱真。电铸可制造唱片模和 VCD 录像片模等。

2. 用以制造冲压模、塑料挤出模、吹塑模、玻璃器皿模具、锌合金压铸件模和橡胶模具等。

3. 用以制作金属箔和金属网,如镍箔、铜箔和其他金属箔,又如电动剃须刀的网罩、医药和食品行业用的过滤网片和纺织印染行业用的镍网等。

电铸还能制造出光学仪器上的反光镜、雷达和激光器上用的波导管,气体切割器上切割管和钢笔、原子笔笔杆的模具等。此外还可通过电铸技术将两种不同金属或金属与非导体材料连接起来。因此,凡是用机械方法难以解决的困难,不妨用电铸方法一试。由此可见,电铸的用途广泛,是现代工业和科学技术发展不可缺少的一门技术。

第三节 芯 模

芯模又称母型和电铸模。制作芯模是电铸的一个重要环节。因为芯模的精度、粗糙度和脱模难易程度直接影响到电铸件的质量。

一、芯模材料

芯模分耐久性芯模和一次性芯模两种。耐久性的芯模可用不锈钢、低碳钢、铜或黄铜、电铸镍、有机玻璃、硅橡胶、环氧树脂和聚氯乙烯糊状树脂等材料制作;一次性的芯模可用石膏、粘土、蜡、锌、铝及其合金或某些低熔点合金等材料来制作。

耐久性的芯模大都形状简单,都是没有嵌入角的,因为有嵌入角的芯模电铸后无法脱出来。图 10-6-1 是没有嵌入角的典型形状的芯模。像印染纺织行业用的印花镍网模是由碳钢制作的表面有凸齿的辊。剃须刀的网罩也是有凸齿的金属模。

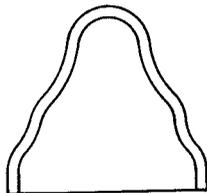


图 10-6-1 没有嵌入角的典型形状

为了便于脱模,金属模表面要进行镀铬、镀镍或进行钝化处理。脱模时利用热胀冷缩的原理,让镀层与基体分离。印染纺织行业用的镍网,电铸后用橡胶轧辊轧几下,镍网与基体就分离开来。

耐久性的芯模,为了便于脱模,应有 $1 \sim 3^\circ$ 锥度,如不允许有锥度,则要选用热膨胀系数大的材料制作芯模,电铸后用冷冻和加热法来脱模。

一次性的芯模常用材料有:

(一)石膏

将细碎的硬质烧石膏粉筛入盛有水的容器内。水不要过多,只要浸没石膏料就行。然后用棒慢慢搅拌,使混入的气泡逸出。将调制好的石膏慢慢注入原模中,为了使石膏糊能分布到原模的每一个部位,可以边振动原模边注入。

石膏糊注入原模后,一边发热,一边凝固,待发热结束,约半小时左右,即可脱模。脱模后,让其在空气中自然干燥。

干燥后的石膏模要进行浸蜡处理,让其有耐水性并能在蜡膜上涂敷上导电物质。可用60%蜂蜡和40%巴西蜡,在 80°C 条件下浸10min,取出后用电吹风机将多余的蜡吹掉。

导电膜可用粒度在 $10\mu\text{m}$ 以下的磷状石墨粉,加10%~20%的铜粉,用无水乙醇调成糊状,用毛刷将整个芯模表面均匀地刷到。也可将芯模浸一层快干漆或快干胶,在未完全干的情况下置于铜金粉中,用毛刷把粉轻轻地粘附在其上,取出时并轻轻地将多余铜金粉刷掉。铜金粉是戏剧化妆用的一种金色粉末。

(二)蜡芯模

对表面凹凸较少并能够承受压力成型原模,可以制作蜡芯模。蜡的成分一般为:蜂蜡60%,石蜡15%,松香20%,石墨5%。将它们混在一起加热软化搅匀即可在原模上压成芯模。蜡受气温影响,热天软,冷天硬。过软芯模会塌崩,过硬脱模困难。配方可以通过比例来调整。这里松香是硬化剂,冬天配比量可少些,天热时可提高些,以使软硬适度。

蜡芯模制导电膜方法同石膏模。

(三)低熔点合金

低熔点合金在原模中能方便地浇铸成芯模,电铸后,可在油中加热,让其溶解倒出,下一次又可使用,既方便,又不耗物料。一些常用的低熔点合金大多含有铋,电铸后。如不将它从镍或铜电铸件上清除干净,将会使这些电铸件的晶粒边界脆裂。为此,电铸前最好在这种芯模上涂一层胶体石墨或者用一种含锡92%,锌8%的低熔点合金。这种合金熔点为 250°C 。在这样温度下脱模,一般不会造成电铸件变形或性能变化。

一些低熔点合金成分列于表 10-6-1。

表 10-6-1 一些低熔点合金的成分

配方号	Bi	Pb	Sn	Cd	In	Zn	熔点/°C
1	50	27	13	10			70
2	50	25	25				94
3	55	45					125
4	56		42				138
5	35	35	30				140
6			42	14	44		93
7			68	27		5	158
8			92			8	250

(四) 铝芯模

铝及其合金机械加工性能良好,经抛光可获得粗糙度低的表面。铝芯模经电铸后,可在 10%~15% 氢氧化钠溶液中将其溶解掉。铝芯模在电铸前经脱脂后可在不含氢氧化钠的氰化铜镀液中或黄铜镀液中镀一薄层铜或黄铜。

(五) 锌合金芯模

某些组成的锌合金在 250°C 左右的温度条件下具有超塑性,能延展成各种形状,甚至可用吹塑法一样加工,能吹成任何复杂的形状而不需要任何机械加工。这是近年发展起来的一种先进方法。电铸后,锌合金芯模可在 1:1~1:2 的盐酸溶液中腐蚀掉。

电铸前,芯模脱脂处理后也要在不含氢氧化钠的氰化镀铜或黄铜镀液中镀一薄层铜或黄铜。

二、芯模设计要求

设计芯模要考虑到产品形状、结构、机械加工、耐化学腐蚀、耐温和脱模等诸因素。此外还要注意:

1. 内外棱角处应尽可能采用大的过渡圆弧。这样可免使内棱角的沉积金属过薄和避免外棱角处因电力线过分集中而烧焦甚至成树枝状的沉积层。

2. 芯模应比实际制件长 10~20mm,一端 10mm 或 10mm 以上的不电铸表面留作电铸后机加工的夹持基准面,电铸的一端沉积层往往有结瘤、毛刺等现象,电铸后需将不良电铸层连同芯模切割去。

3. 耐久性的芯模不允许有嵌入角和锁构，
4. 芯模表面应尽可能地光洁，即使没有粗糙度要求，为了脱模方便，芯模的粗糙度也要达到 $R_a 0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。
5. 外形复杂，不能完整脱模的制件，可采用一次性芯模或采用组合芯模。

第四节 电铸溶液

常用电铸溶液有铜、镍和铁。电铸溶液大多组成简单，主盐浓度高、沉积速度快、沉积层厚、特别内应力要低，故一般不加添加剂或少加添加剂。

一、电铸铜

电铸铜成本较低，操作管理容易，电铸成制品导热导电性好，在酸性镀液中能快速沉积出内应力低的沉积层。电铸铜在工业上应用很广，如用来制造波导管、注塑用模具和复制艺术品等。根据制品要求，可在电铸铜前先镀一层银、镍或铬。

常用的电铸铜溶液有硫酸盐型、氟硼酸盐型和焦磷酸盐型。氰化物型由于电流效率低，毒性大和操作管理复杂一般不用作电铸铜。

硫酸盐电铸铜应用最早，成分简单，沉积快，温度范围宽，成本低和操作管理简单，应用广泛。

氟硼酸盐型成分简单，能采用更高的电流密度，沉积速度更快，且镀层柔韧、平滑、应力小，但缺点是配制镀液成本高，人体接触到有危害性。

焦磷酸盐型溶液应用较晚，这种溶液均镀能力好，铜层结晶细致，且是弱碱性，对铝、锌及其合金制作的芯模不腐蚀。但配制溶液成本较高，磷酸盐又会逐步水解成正磷酸盐，到正磷酸盐积累到一定量，就要部分或全部更换溶液，因此运行费用也较高。这种溶液沉积出的铜层硬度较硫酸盐溶液和氟硼酸溶液中沉积出来的铜层要高而伸长率要低。各种溶液电沉积出来的铜层物理性质见表 10-6-2。

表 10-6-2 电铸铜层的物理性质

种 类	内应力/MPa	硬度(HV)	伸长率 δ_5 (%)	抗拉强度 /MPa
硫酸铜	3 ~ 14	40 ~ 85	15 ~ 40	230 ~ 480

种 类	内应力/MPa	硬度(HV)	伸长率 δ_5 (%)	抗拉强度 /MPa
硫酸铜 + 添加剂		80 ~ 180	1 ~ 20	480 ~ 630
氟硼酸铜	5 ~ 21	40 ~ 75	6 ~ 20	120 ~ 280
氟化铜	35 ~ 84	100 ~ 160	6 ~ 50	~ 300
焦磷酸铜		160 ~ 190	~ 10	~ 420

表 10-6-2 只作为一个参考数值。因同种溶液在不同的工艺条件下所得的电铸铜的物理性质是会有很大差异的。以硫酸盐镀铜为例,硫酸含量高,电铸层伸长率和抗拉强度也大,而溶液温度高,所获得的电铸铜层伸长率和抗拉强度下降。硬度则随铜浓度增加而降低,硫酸浓度增加而提高,温度提高而降低,电流密度增加而提高。内应力随着铜离子浓度提高而增加,随着硫酸浓度的提高而变大,如硫酸浓度达到 45g/L 以上时,其内应力会从压应力向张应力转变。

常用的电铸铜溶液见表 10-6-3。

表 10-6-3 电铸铜溶液和工艺条件

配方(g/L)和工艺条件	硫酸盐型	氟硼酸型	焦磷酸型
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	200 ~ 250		
硫酸(H_2SO_4)	30 ~ 60		
氟硼酸铜[$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$]		300 ~ 450	
游离氟硼酸(HBF_4)		20 ~ 30	
游离硼酸(H_3BO_3)		20 ~ 30	
焦磷酸铜(CuP_2O_7)			80 ~ 100
焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)			330 ~ 380
柠檬酸铵[(NH_4) $_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$]			15
pH 值		< 0.6	8 ~ 9
T/°C	20 ~ 50	20 ~ 50	45 ~ 55
DK/A·dm ⁻²	2 ~ 10	10 ~ 40	1 ~ 8

注 配方说明:

1. 电铸时溶液最好采用空气搅拌,循环过滤,也可采用阴极移动或自转。静止阴极电铸,电流密度开不大,沉积速度慢。
2. 镀液配制方法和所采用的阳极铜板,可参考相应的电镀工艺。
3. 硫酸盐镀铜添加剂有聚乙二醇、二丁基萘磺酸钠、聚二硫二丙磺酸钠和乙撑硫脲等,组合时要考虑应力,与光亮硫酸盐镀铜的稍不同。早期国外推荐的糊精、蜂蜜、硫脲、缩醛硫脲等应力较大,分解产物多,不宜再采用。

二、电铸镍

电铸镍有较高的强度和硬度,抗蚀性良好,因此可作塑料和锌压铸件成型模具等。

电铸镍有瓦特型、全氯化物型、硫酸盐-低氯化物型、氨基磺酸盐和氟硼酸型等溶液。

瓦特型电解液获得了最广泛的应用。瓦特型电解液配方组成与电镀镍相同。全氯化物电解液能适应较高的电流密度,在槽液温度 70℃ 和强烈搅拌下,实验中试验电流密度甚至可达到 42A/dm²。全氯化物电解液与瓦特型电解液的优缺点:

1. 全氯化物电解比瓦特型电解液得到的沉积层结瘤、树枝状镀层和针孔少。
2. 沉积层平滑、结晶细致、强度高,柔软性差,但容易进行抛光,
3. 电解液不含硫酸根,分析和调整简单容易,但是硼酸在氯化物电解液中缓冲作用不如瓦特型电解液好,pH 值变化大。
4. 导电性好、电压低,可节电 50% 左右,且阴阳极电流效率都高。
5. 应力比瓦特型电解液大,所以要加入一些减少应力添加剂。

氨基磺酸盐电解液得到的电铸镍层应力最小,硬度低,延展性好,所以应用广泛。缺点是配制成本高。氟硼酸盐电解液在镀液温度较低条件下就能适应大的电流密度,沉积速度快、导电性好,槽电压低,有利于节电,电解液抗杂质性也好,但配制成本高,电解液接触人体有危害性,所以这种电解液已用得较少。

各种电铸液在同一温度(55℃),同一电流密度(5A/dm²)的条件下沉积镍层的物理性质见表 10-6-4。

表 10-6-4 同一温度同一 DK 条件下各种电铸液所获得沉积镍层的物理性质

铸液种类	pH 值	内应力 /MPa	硬度 (HV)	抗拉强度 /MPa	伸长率 δ ₅ (%)
瓦特型	3.0	120	150	394	28
全氯化物型	8.0	295	244	718	14
瓦特型+添加剂型	4.0	-35	500	—	—
全硫酸盐型	3.0	120	202	464	20
氨基磺酸盐型	2.0	56	150	387	30
氟硼酸型	2.6	106	126	403	32

常用电铸镍溶液和工艺条件见表 10-6-5。

表 10-6-5 常用电铸镍溶液和工艺条件

配方(g/L)和工艺条件	瓦特型	全氯化物型	氨基磺酸型	氟硼酸型
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	300 ~ 350			
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	40 ~ 45	300 ~ 350	30 ~ 35	
硼酸(H_3BO_3)	40 ~ 45	35 ~ 45	40 ~ 45	30 ~ 40
氨基磺酸镍			300 ~ 400	
氧硼酸镍 [$\text{N}(\text{BF}_4)_2$]				300 ~ 450
游离氟硼酸(HBF_4)				5、10
LB 低泡润湿剂/ $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$	1 ~ 2	1 ~ 2	1 ~ 2	1 ~ 2
pH 值	3.5 ~ 4.5	2.5 ~ 4.0	3.5 ~ 4.5	2.0 ~ 3.5
$T/^\circ\text{C}$	50 ~ 70	55 ~ 70	40 ~ 60	35 ~ 75
$\text{JK}/\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	2.5 ~ 6.0	3 ~ 15	15 ~ 30	2.5 ~ 15

注 配方说明：

1. 电铸镍时, 镀液需剧烈搅动, 用空气搅拌或机械搅拌, 配以循环过滤, 也可阴极旋转或阴极移动。
2. 电流密度与搅拌程度、溶液浓度和温度有关, 要视情况灵活掌握。
3. LB 低泡润湿剂有良好的除针孔效果, 比十二烷基硫酸钠润湿作用更好, 且泡沫甚少。
4. 在张应力较大时, 可适当加一些镀镍一类光亮剂, 如糖精、苯亚磺酸钠等, 但量要少。
5. 其他工艺条件和注意事项可参考电镀镍有关部分。

三、电铸铁

电铸铁有着力学性能好、硬度高、成本低的特点, 广泛用于磨损零件的修复和电铸其他金属的加固。电铸铁有脆性, 在 250°C 温度下热处理, 能消除部分脆性, 在 500°C 温度下热处理, 则几乎可全部消除脆性。

电铸铁可用硫酸亚铁型或氯化亚铁型配方。目前用得最多的是不对称交流 - 直流电低温镀铁工艺。

第五节 电铸后处理

一、脱膜

电铸后如要机械加工的, 最好在脱模前进行, 以免使制件变形或损坏, 脱膜方法有：

橡皮辊辗压法、软锤子敲击法、水压机或千斤顶施以逐渐加大的静压法。利用金属膨胀系数不一样,用加热或冷冻法,使电铸件与芯模因膨胀或收缩形成间隙进行脱模。易熔合金、蜡芯模可加热熔解。锌及其合金可用盐酸溶解。铝及其合金可用氢氧化钠溶液溶解。

脱模要注意不损伤电铸制品,包括形状和表面粗糙度。

二、防锈

铁电铸件清洗后要进行防锈处理,或在铁电铸件上镀镍来进行防锈。

三、电铸件的加固和修饰

在电铸件壁层较薄,又要承受压力的,需要用其他材料进行加固,如外包覆塑料或环氧树脂等。要防护装饰用的,还可通过抛光、电镀其他金属或喷漆等。

第七章 脉冲电镀工艺

第一节 概 述

脉冲电镀借助于脉冲电源与镀槽建立起来的电镀装置。它是在含有某种金属离子的电解质溶液中,将被镀工件作为阴极,阳极是该种金属离子的金属或不溶性阳极,通以一定波形的脉冲电流,使金属离子在阴极上脉冲式的电沉积过程。

脉冲电镀所用的电流波形有方波(或称矩形波)、正弦半波、锯齿波和间隔锯齿波等多种形式,一般镀单金属以矩形波为好。矩形波脉冲电流的波形如图 10-7-1 所示。

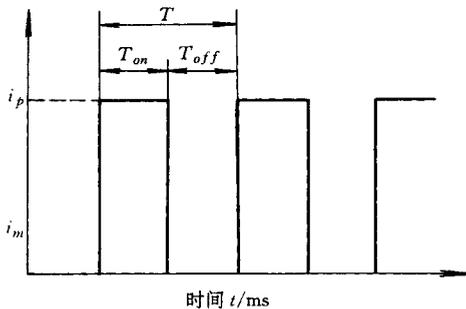


图 10-7-1 矩形脉冲电流波形示意图

T —脉冲周期; T_{on} —脉冲宽度(导通时间); T_{off} —脉冲间隔(断开时间);

i_m —平均电流; i_p —峰值电流

脉冲电镀能克服直流电镀的不足,主要是脉冲宽度(即导通时间)很短,峰值电流很大,在 T_{on} 期间靠近阴极处金属离子急剧减少,但扩散层来不及长厚就被切断电源,在脉冲间歇(T_{off})时间里,阴极表面缺少的金属离子及时从溶液中得到补充,脉冲扩散层基本被消除,而使电解液中金属离子浓度趋于一致。这样,脉冲电镀可以采用较高的阴极平均电流密度,不但电流效率不会下降,而且改进了镀层质量。

一、脉冲电镀的优点

1. 改变镀层结构,晶粒度小,能获得致密、光亮相均匀的镀层。
2. 改善了分散能力和深镀能力。
3. 镀层孔隙率低,提高了抗蚀性。
4. 降低了镀层内应力,提高镀层韧性。
5. 提高镀层耐磨性。
6. 降低镀层中的杂质含量。
7. 能获得成分稳定的合金镀层。
8. 沉积速率和电流效率比周期换向电流的都高。

此外采用脉冲电镀可以用比较薄的镀层代替较厚的直流电镀镀层,节约了原材料,尤其是在节约贵金属方面具有很大的潜力,即脉冲电镀是利用提高镀层质量的方法,来达到节约贵金属的目的,具有较大的经济效益。

目前生产中应用脉冲电镀的主要用途是贵金属,如镀金、镀银、其次是镀镍,也有将直流与脉冲电流叠加用于铝的阳极化。

二、脉冲电镀参数

脉冲电镀时,根据不同类型镀液,有四个参数可供选择,可通过实验来选择所能适用的各个参数最佳值。

(一)波形

有矩形波、锯齿波、间隔锯齿波、正弦波、三角波等,最常用的是矩形波。

(二)频率

可在数十到几千赫之间选择,常用的都在几百赫。

(三)通断比

电流导通与断开的时间比称为通断比,可在1至数十之间选择。

(四)平均电流密度

脉冲电镀时也可用导通时间 T_{on} 、断开时间 T_{off} 和峰值电流作为电镀参数,它们之间

的关系可按下列公式进行换算。

$$\begin{aligned} \text{通断比} & \quad \gamma = \frac{T_{on}}{T_{off}} \\ \text{平均电流} & \quad (i_m) = \text{峰值电流}(i_p) \times \text{通断比}(\gamma) \\ \text{峰值电流} & \quad (i_p) = \frac{\text{平均电流}(i_m)}{\text{通断比}(\gamma)} \\ \text{脉冲频率} & \quad (f) = \frac{1000}{T_{on} + T_{off}} \end{aligned}$$

三、脉冲电源

脉冲电源是脉冲镀获得脉冲电流的主要设备,目前国内生产的脉冲电源有下列数种:

1. 矩形波脉冲电源;
2. 矩形波恒电流脉冲电源;
3. 矩形波脉冲直流叠加电源;
4. 矩形波双脉冲、脉冲反向电源;
5. 多波形脉冲电源(可产生矩形波、三角波、锯齿波和正弦波)。

第二节 脉冲镀银

一、脉冲镀银的优点

在不同氰化物镀银溶液中用脉冲镀与直流镀获得的银层的比较:

(一)外观

脉冲镀银比直流镀银结晶细,密度大,纯度高,外观呈均匀光亮银白色。

(二)硬度和耐磨性

均比直流电镀高。

(三)分散能力和深镀能力

分散能力和深镀能力均比直流电镀好,例如镀 $\phi 2\text{mm}$ 、深度为 $10 \sim 20\text{mm}$ 的盲孔零件,用直流镀银,内孔发黑,镀不进,采用脉冲镀,盲孔深处不仅能镀上,且经浸亮后,也不

易露底。

(四)材料消耗

由于脉冲镀银减少了零件边角处的超镀,镀层分布均匀性好,可节约银。当将银层厚度降低 20% 时,脉冲镀银层仍具有与直流镀银层相当的性能。一般脉冲镀银的节银率约为 15% ~ 20%。

二、脉冲镀银配方和工艺条件

(一)无氰脉冲烟酸镀银

烟酸镀银是国内代替氰化镀银的配方之一,它虽然消除了氰化物污染是很大的优点,但直流烟酸镀银在质量上与氰化物镀银还有一定的差距,如镀液分散能力与深镀能力不理想,致使一些深孔零件内孔镀不进去等缺陷,而用脉冲电镀可克服这些缺点。

脉冲烟酸镀银配方及工艺条件

硝酸银(AgNO_3) 40 ~ 50g/L; 烟酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$) 80 ~ 95g/L; 氢氧化铵(NH_4OH) 5mL/L; 碳酸钾(K_2CO_3) 70 ~ 80g/L; pH 值 9.5 ~ 10(用氨水调整); 脉冲波形 恒电流矩形波; 脉冲频率 500 ~ 1000Hz; 通断比 1:4 ~ 10(T_{on} 0.1 ~ 0.5ms); 平均电流密度 0.2 ~ 0.5A/dm²。

(二)脉冲氰化镀银

脉冲氰化物镀银配方及工艺条件见表 10-7-1。

表 10-7-1 脉冲氰化物镀银配方及工艺条件

组成及工艺条件	配 方 编 号	
	配方 1	配方 2
	含量(g/L)	
	挂 镀	滚 镀
氯化银(AgCl)	30 ~ 40	35 ~ 40
氰化钾(KCN)(总量)	65 ~ 80	50 ~ 60
碳酸钾(K_2CO_3)	30 ~ 40	—
温度(°C)	15 ~ 35	15 ~ 30
波形	矩形波	矩形波
脉冲频率(Hz)	500 ~ 1000	700 ~ 1000
通断比	1:4 ~ 9	1:5 ~ 10
平均电流密度(A·dm ⁻²)	0.2 ~ 0.6	0.2 ~ 0.5

第三节 脉冲镀金

采用脉冲镀金,不但外观色泽好,镀层结晶细,密度大,均匀性好,深镀能力强,还可消除超镀(即为保证对镀件内孔或表面中心部位镀层厚度的最低要求,而镀件表面边缘棱角处不必要的过厚镀层的现象)。因此,当镀层的技术指标与直流电镀相同时,脉冲电镀可减少材料的消耗,采用脉冲镀金约可节约黄金 10%~20%。

一、亚硫酸盐脉冲镀金配方及工艺

亚硫酸盐脉冲镀金配方及工艺见表 10-7-2。

表 10-7-2 亚硫酸盐脉冲镀金配方及工艺条件

组成及工艺条件	配 方 编 号		
	配方 1	配方 2	配方 3
	含量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
金(以 AuCl_3 形式加入)	10~15	10~20	15~20
亚硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$)	250~280	—	150~180
亚硫酸钠(Na_2SO_3)	—	150~160	—
柠檬酸钾($\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)	50~80	—	80~100
磷酸氢二钾(K_2HPO_4)	—	20~35	—
EDTA-Na 盐	—	2~5	—
硫酸钴($\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	—	0.5~1	0.3~0.5
添加剂(多胺类)	10	—	—
pH 值	7.5~8.5	8~9	8~9
温度($^{\circ}\text{C}$)	55~65	45~55	25~35
脉冲波形	矩形波	矩形波	矩形波
脉冲频率(Hz)	1000	500~1000	500~1000
通断比	1:9	1:4~9	1:5~15
平均电流密度(A/dm^2)	0.3~0.5	0.3~0.4	0.2~0.5
搅拌形式	阴极移动	阴极移动	阴极移动

注 配方 2、3 用于脉冲镀 Au-Co 合金。

二、酸性脉冲镀金配方及工艺条件

酸性脉冲镀金配方及工艺条件见表 10-7-3。

表 10-7-3 酸性脉冲镀金配方及工艺条件

组成及工艺条件	配 方 编 号		
	配方 1	配方 2	配方 3
	含量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
金以 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式加入	6~8	10~20	5~10
柠檬酸钾($\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)	120	110~130	—
柠檬酸($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)	75	—	—
酒石酸氧锑钾($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)	0.3	—	0.1~0.3
硫酸钾($\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	—	18~22	—
柠檬酸铵($(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	—	—	110~120
pH 值	4.8~5.6	4.5~6.5	5.2~5.6
温度($^{\circ}\text{C}$)	20~40	45~55	40~45
脉冲波形	矩形波	矩形波	矩形波
脉冲频率(Hz)	1000	900~1000	1000
通断比	1:5~10	1:9	1:7~15
平均电流密度/ $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$	0.1~0.4	0.1~0.5	0.1~0.4

第四节 脉冲镀镍

脉冲镀镍可获得孔隙率少,内应力低,结晶细致,纯度高,沉积速度快,结合力好的镀层。

脉冲镀镍的配方和工艺条件

硫酸镍($\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 180~240g/L,硫酸镁($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 20~30g/L,氯化钠(NaCl) 10~20g/L,硼酸(H_3BO_3) 30~40g/L,pH 值 5~5.4,脉冲波形 矩形波,脉冲频率 1000Hz,通断比 1:9~10,平均电流密度 0.6~0.8A/dm²。

第八章 高速电镀工艺

第一节 概 述

高速电镀的电沉积速度很快,一般高于普通电镀数倍乃至数百倍。例如电镀 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 的镀层,普通电镀要用 1h,甚至数小时,采用高速电镀仅需数分钟,有时甚至不到 1min。

高速电镀需用特殊装置,使镀液在阴阳极间高速流动,并施以每 dm^2 面积数十至数百安培的高阴阳极电流密度,被镀零件表面以很高的沉积速度获得所需的镀层厚度。

因为高速电镀所用的电流密度极高,电流分布不均匀现象很突出,阳极设计和配置的难度较大,因而高速电镀目前只适用于形状较简单的零件,对结构复杂的零件尚未得到满意的结果。

高速电镀需要的特殊设备与普通电镀相比,其投资较大。

电子元器件镀贵金属,可采用高速局部电镀,用特殊的装置把不需电镀的部位掩盖起来,同时使镀液在被镀零件表面高速流动,并使用高的电流密度进行电镀,这种工艺可节约大量贵金属。

高速电镀采用较多的有 2 种方法:

一、强制阴极表面镀液流动的方法

(一)平行液流法

将阴、阳极间距离缩到 $1 \sim 5 \text{mm}$,并在阴、阳极狭缝间通以高速流动的镀液,流速应大

于 2400mm/s ,使镀液流动保持在湍流状态 ,提高了搅拌效果。

(二)喷流法

将镀液通过喷嘴连续喷射到阳极表面 ,使金属离子在阴极上还原沉积。从喷嘴喷出的镀液经收集回流回贮槽中 ,再由泵输送至喷嘴循环使用。这种方法的特点是能局部使用高电流密度 ,主要应用于印刷电路板触头及半导体元件的焊接点电镀等。喷流法只限于局部高电流密度 ,因而使其适用范围受到一定的限制。

二、在镀液中高速移动阴极方法

这种方法适用于金属薄板、带材、线材的电镀 ,即镀件以较高的电流密度在较高的速度下连续通过镀液 ,镀件在镀液中连续移动速度 ,在 5 ~ 80m/min ,电流密度 5 ~ 60A/dm²。

高速连续移动阴极一般有三种形式 :

(一)垂直浸入式

优点是节省空间 ;

(二)水平运动式

有二种类型 ,一种是镀件直接水平地通过各个处理槽 ,每个槽壁上开有特制的缝 ,并有专门的防漏措施。另一种设备是镀件由一个槽过渡到另一槽时 ,要升出液面。

(三)盘绕式

它可以做得很紧凑 ,能垂直盘绕 ,很适用于线材电镀。

第二节 铜带、铜引线电镀光亮锡

铜带、铜引线快速电镀光亮锡工艺广泛应用于电子、电器等行业。目前主要采用以硫酸一硫酸亚锡为基础镀液 ,并加入某些光亮剂和稳定剂 ,获得光亮性好、色泽均匀 ,可焊性优良的镀层 ,具有镀液稳定 ,沉积速度快等优点。

一、工艺流程

(一)铜引线电镀光亮锡工艺流程

放线→阴极电解除油→流动水洗→阳极电解腐蚀→水洗→去离子水洗→镀光亮锡

→清洗→碱洗→清洗→钝化→清洗→热去离子水洗→烘干→收线

(二)铜带电镀光亮锡工艺流程

放带→阴极电解除油→清洗→阳极电解腐蚀→清洗→镀光亮锡→清洗→清洗→热去离子水洗→烘干→收带

二、镀液配方及工艺条件

(一)铜引线镀光亮锡

1. 阴极电解除油

NaOH 30g/L, Na₃PO₄ 50g/L, Na₂CO₃ 50g/L, DK 5A/dm², 阳极 Fe板。

2. 阳极电解腐蚀

H₂SO₄ 180g/L, DA 5A/dm², 阴极 不锈钢板。

3. 镀光亮锡

SnSO₄ 35~45g/L, H₂SO₄(98%) 100mL/L, Ca(SO₄)₂·4H₂O 8g/L, 稳定剂(徐科-4) 50mL/L, 光亮剂 15~20mL/L, DK 3~4A/dm², 温度 10~35℃。

4. 碱度

Na₂HPO₄ 50g/L, 温度 50~60℃。

5. 钝化

K₂Cr₂O₇ 40g/L, pH 4, 温度 20~40℃。

铜引线镀光亮锡采用多线盘绕镀槽,铜线分上中下三层分布于镀液中,浸入镀液的线长度约30m,铜线的线速度约7~10m/min,铜线水平方向间距15mm,上下间距50mm。烘干用热风烘干或红外线烘干。

(二)铜带镀光亮锡

1. 前处理工艺条件同铜引线工艺。

2. 镀光亮锡

SnSO₄ 25~35g/L, H₂SO₄(98%) 100mL/L, 稳定剂 50mL/L, 光亮剂 16~20mL/L, DK 1~2A/dm², 温度 10~35℃, 铜带线速度 1.5~5m/min。

第三节 铜引线电镀铅锡合金

前处理工艺条件同铜引线光亮镀锡。

铜引线电镀铅锡合金工艺配方及条件如下：

Sn^{2+} (以氟硼酸锡形式加入) 15 ~ 20g/L ; Pb^{2+} (以氟硼酸铅形式加入) 8 ~ 10g/L ; 游离氟硼酸(HBF_4) 250 ~ 300g/L ; 甲醛 10 ~ 15mL/L ; 苯叉丙酮 0.3g/L ; 4,4'-二氨基二苯甲烷 0.6g/L ; OP-21 13g/L ; 温度 室温 ; 电流密度 2 ~ 6A/dm² ; 镀层厚度 8 ~ 12 μm ; 合金成分 Sn60%、Pb40% ; 铜线的线速度 4 ~ 8m/min。

第四节 钢带、钢线电镀锌

钢带可在垂直浸入式设备中快速连续电镀,钢带的两面同时镀上锌层,电镀时钢带的行进速度可达 50m/min 左右。

钢线镀锌多数采用水平运动式设备,电镀时可 10 多根钢线一起电镀。钢线镀锌层厚度与钢线直径有关,直径为 0.25 ~ 1.5mm,1.6 ~ 3.5mm,3.6 ~ 5mm 的钢线上镀锌,其厚度折合重量后分别为 30 ~ 35g/m²,50 ~ 75g/m²,75 ~ 100g/m²。

钢线、钢带镀锌所用溶液有氰化物镀液,硫酸盐镀液和氯化物镀液三种,其镀液配方及工艺条件是：

一、氰化物镀锌

氰化锌($\text{Zn}(\text{CN})_2$) 90g/L ; 氰化钠(NaCN) 38g/L ; 氢氧化钠(NaOH) 90g/L ; 温度 60 ~ 70℃ ; 电流密度 12A/dm² ; 运行速度 40 ~ 50m/min ; 阴极电流效率 90% 左右。

二、硫酸盐镀锌

硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 330g/L ; 硫酸钠(Na_2SO_4) 70g/L ; 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 60g/L ; pH 3 ~ 4 ; 温度 55 ~ 65℃ ; DK 25 ~ 40A/dm² ; 运行速度 30m/min ; 阴极电流效率 90% 左右。

三、氯化物镀锌

氯化锌(ZnCl_2) 135g/L ; 氯化钠(NaCl) 230g/L ; 氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 23g/L ; pH3 ~ 4 ; 温度 40 ~ 60℃ ; DK 50A/dm² ; 运行速度 50m/min。

氯化物镀锌溶液的导电性好,允许使用较高的电流密度和运行速度。

第五节 钢带、黄铜带镀镍

镀镍钢带可经冲压、铆接、曲折等镀后机械加工,为防止镀层脆性,不宜采用光亮镀镍,可镀暗镍或氨基磺酸镍(低应力镀层)。

钢带镀镍前要先预镀氰化铜(厚度 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$),而黄铜带可直接镀镍。

一、钢带、黄铜带氨基磺酸盐快速镀镍配方及工艺条件

氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $6 \sim 18 \text{g/L}$;氨基磺酸镍($\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) $650 \sim 750 \text{g/L}$;硼酸(CH_3BO_3) $35 \sim 45 \text{g/L}$;温度 $60 \sim 70^\circ\text{C}$;pH值 4;DK $5 \sim 60 \text{A}/\text{dm}^2$

二、钢带、黄铜带瓦特型快速镀镍配方及工艺条件

硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 250g/L ;氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 70g/L ;硼酸(H_3BO_3) $35 \sim 45 \text{g/L}$;pH值 $4 \sim 4.5$;温度 $40 \sim 45^\circ\text{C}$;DK $2 \sim 5 \text{A}/\text{dm}^2$;运行速度 $2 \sim 6 \text{m}/\text{min}$ 。

第六节 铜带、铜引线快速镀银

配方及工艺条件如下:

氰化银(AgCN) $40 \sim 45 \text{g/L}$;氯化钾(KCN) $60 \sim 70 \text{g/L}$;碳酸钾(K_2CO_3) 60g/L ;氢氧化钾(KOH) 11g/L ;温度 $30 \sim 45^\circ\text{C}$;DK $2 \sim 10 \text{A}/\text{dm}^2$ 。

第七节 喷流法高速局部镀金

其特点是镀速快,把不需电镀的部位掩盖起来,同时使镀液在被镀表面高速喷射流

动,并使用高的电流密度进行电镀,提高生产效率和节约了黄金。电子元器件如半导体器件和集成电路框架上局部电镀金多采用这种工艺。应用实例,集成电路框架局部高速镀金工艺流程:

集成电路框架→化学除油→清洗→活化→局部镀金→回收→清洗→干燥

如果框架是铜基体则先镀镍打底,框架是铁镍合金或柯伐合金基体,则可直接镀金。

高速局部镀金溶液配方及工艺条件:

氰化金钾 10~20g/L;导电盐 150g/L;光亮剂 10mL/L;pH值 5.5~6.5;温度 65~75℃;DK 4~10A/dm²;阳极材料 白金喷嘴。

局部镀金在特殊电镀设备上进行,用气压把阴极(镀件)压紧,硅橡胶把不需镀的部位遮盖,镀液通过喷嘴(白金喷嘴,不溶性阳极)喷射到阴极上,与此同时接通电源,控制一定的安培分钟后,紧压盖板自动松开,取下镀件。(以上高速局部配方及工艺方法是上无十厂和复旦大学共同研制成功,并已在生产上大量应用)。

第九章 表面活性剂在电镀中的应用

第一节 概 述

金属的电沉积是指在直流电的作用下,电解液中的金属离子被还原,并沉积到零件表面形成具有一定性能的金属镀层的过程。电镀与一般的金属沉积不同,电镀层往往有一定的要求,如镀层要与基体有牢固的结合力、镀层均匀、结晶细致、无孔隙、耐腐蚀等。随着用途的不同还有不同的要求。电镀工艺在国民经济的众多领域都得到了广泛应用,如机械、电子、汽车、军工、轻工等。

电镀种类有单金属电镀,常用的有镀锌、镀铜、镀镍、镀铬、镀银、镀金、镀钯、镀铁等十余种。此外还有合金电镀,如镀铜锡合金、镀铜锌合金、镀铅锡合金、镀镍铁合金、镀锌镍合金等。化学镀的种类也有十余种,其中镀镍、镀铜、镀银、镀金等应用较多。

电镀工艺包括多道工序:基体的整平、磨光、抛光、除油、除锈、电镀、后处理、清洗、烘干等。表面活性剂在前处理(除油、酸洗)、电镀、后处理等多个工序中都有应用。虽然用量并不是很大,但其所起的作用却不可替代。随着电镀工业的发展,表面活性剂的应用也越来越广泛,同时,表面活性剂的研究和发展,也促进厂电镀工业的进步。

为得到牢固、完整、光亮的镀层,电镀液的配制往往是关键、任何一种电镀溶液对成分、含量都有一定的要求,各成分之间有合理的组合才能获得良好的镀层,综合各种镀液的成分可归纳为以下几种。但并非每一种溶液都含这些成分,而是根据要求选定的。

一、主盐

主盐是指沉积金属的盐类,电镀溶液中的主盐可以是单盐或络盐。如酸性镀铜中的 CuSO_4 ,酸性镀锡中的 SnSO_4 ,这种盐类是简单金属化合物,即单盐。在氰化镀锌液中的氰锌酸钠,锌酸盐镀锌液中的锌酸钠,这种盐是络合物,即络盐。

二、络合剂

络合剂作为配体与金属离子形成络合物,改变了镀液的电化学性质和金属离子沉积的电极过程,对镀层质量有很大影响,是镀液的主要成分。常用的络合剂有氰化物、氢氧化物、焦磷酸盐、酒石酸盐、氨三乙酸、柠檬酸等。

三、导电盐

为了提高电镀溶液的导电能力,降低槽端电压,提高工艺电流密度,加入导电能力较强的物质,如镀镍溶液中的 Na_2SO_4 。导电盐不参加电极反应。

四、缓蚀剂

在弱酸碱性镀液中应加入适当的缓蚀剂,使镀液有自行调节 pH 值的能力,保持溶液的稳定性。缓蚀剂要有足够的数量才有较好的效果,一般加入 $30 \sim 40\text{g/L}$ 。如氯化钾镀锌溶液中的硼酸。

五、阳极活化剂

在电镀过程中金属离子是不断消耗的,大多数采用可溶性阳极来补充,使在阴极析出的金属量与阳极溶解量相等,保持镀液成分平衡。加入活化剂能维持阳极处于活化状态,不发生钝化,溶解正常。

六、添加剂

添加剂是用来改善镀液性能,提高镀层质量的。加入量很少,但效果非常明显。添加剂种类很多,目前应用的主要是有机化合物,无机化合物也配合使用,按其所起作用可分为如下几类。

(一)光亮剂

电镀中加入光亮剂将进一步提高镀层光亮度,是装饰性电镀不可缺少的成分;

(二) 整平剂

能使基体显微粗糙表面变得平整,提高光洁程度;

(三) 应力消除剂

用以消除镀层在电镀过程中可能诱发的拉应力;

(四) 抑雾剂

用以防止电镀过程中可能产生的酸雾、碱雾、铬雾等,减少环境污染;

(五) 润湿剂

可以降低金属与溶液的界面张力,使镀层与基体能更好地附着,使阴极上析出的氢气泡容易脱离,防止生成针孔。

表面活性剂在稀溶液中,对不同界面具有吸附、配位、形成胶束及降低界面张力等特性,由此产生润湿、乳化、分散、增溶、起泡、洗涤等多种功能。鉴于上述功能,表面活性剂在电镀工业得到了广泛的应用,其作用主要表现在以下几个方面。

1. 拓宽电镀液的 pH 值、温度和电流密度的使用范围;
2. 对电镀中析出的金属粒子具有良好的分散作用,有利于提高镀件表面的平滑和光亮度;
3. 降低表面张力,有利于对镀件的润湿。促进在阴极表面产生的氢气尽快脱离,防止镀件产生凹痕和针孔;
4. 提高前处理过程中除油、除锈的效果;
5. 节省耗电量。

据国外资料报道,在电镀工业中常用的表面活性剂有:琥珀酸二辛酯磺酸钠系列(Aerosol)、脂肪醇硫酸酯盐系列(Duponol)、支链脂肪醇硫酸酯盐系列(Tergitol)、烷基芳基磺酸盐系列(Nacconol)、烷基萘磺酸盐系列(Alkanol)、烷基芳基酚醚硫酸酯盐系列(Triton720)、脂肪醇聚氧乙烯醚系列(Triton NE)及壬基酚聚氧乙烯醚系列(Triton N)。

表面活性剂在电镀工艺中,可用作除油剂、光亮剂、缓蚀剂、润湿剂、烟雾抑制剂等。在不同条件下,表面活性剂的效果也不同。本章按照电镀类型,将与表面活性剂有关的部分逐一介绍。

第二节 表面活性剂在被镀零件镀前预处理中的应用

被电镀的零件通常表面不够平整,甚至还可能有铸造时留下的砂粒,在加工、存储、

运输等过程中,表面还会黏附油脂、灰尘、氧化物、手汗等污物,所以在电镀前必须进行彻底的表面预处理,才能保证镀层与基体结合比较紧密,镀层完整无缺陷。通常预处理包括机械整平、除油、除锈、清洗、干燥。这里我们只着重介绍与表面活性剂相关的工序。

一、除油

金属制品除油是电镀前的一个很重要的工序。因为被油污黏附的地方通常不导电,导致镀层产生麻点、针孔以及与基体结合不牢等弊端。制品表面黏附的油污,不外乎矿物油、动物油和植物油。前文我们提到动植物油与碱作用发生皂化,称为皂化油。而各种矿物油如石蜡、凡士林、多种润滑油等不与碱发生皂化,统称为非皂化油。根据油污的特性和污染的程度,可以有针对性地选择除油方法。常用的除油方法有:有机溶剂除油、化学除油、电化学除油和超声波除油等。有机溶剂对油脂有很强的溶解能力,如能溶解重质油、老化变质油和抛光膏中的油脂等。常用的溶剂有汽油、煤油、三氯乙烯、四氯化碳等。它们存在一些缺点,如易燃、易挥发、对人体有害等。近年来,由于非溶剂除油方法的发展,已可替代溶剂除油工艺,这里不再赘述。

(一)化学除油

1. 碱液除油

碱液除油主要是借助碱对油脂的皂化作用来除油,它对可皂化油的去除能力强,而对非皂化油的作用很弱。通常在碱液中加入硅酸钠、表面活性剂等以提高它的去污能力。

用于碱性洗液的表面活性剂必须是耐碱的,即在碱性溶液中能够稳定存在。可选用非离子型和阴离子型表面活性剂,并以两种或多种表面活性剂复配效果更好。在碱性溶液中适用的表面活性剂有:乳化剂 OP-10(辛基酚聚氧乙烯醚)、TX-10(仲辛基酚聚氧乙烯醚)、乳化剂 FM(油酸三乙醇胺)、平平加 O-20(月桂醇环氧乙烷缩合物)、乳化剂 650(十二烷基二乙醇酰胺)、650X(十二烷基二乙醇酰胺磷酸酯)、LAS(十二烷基苯磺酸钠)等。用于不同金属的碱性除油剂配方如表 10-9-1 所示。

表 10-9-1 碱性除油剂的工艺规范

含量(g/L)	钢 铁			铜及铜合金		铝及铝合金			锌及锌合金		镁及镁合金	锡及锡合金	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
NaOH	50~100	20	20~30	10~15								25~30	

含量(g/L)	钢 铁			铜及铜合金		铝及铝合金			锌及锌合金		镁及镁合金	锡及锡合金	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Na ₂ CO ₃	20~40	20	30~40	20~30	10~20	40~50	15~20	15~20	15~30	20~25	10~20	25~30	
Na ₃ P ₄ O ₄ ·12H ₂ O	30~40	20	30~40	50~70	10~20	40~50			15~30		10~20		
NaHCO ₃							5~10						
Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O							10~15	10~15					
Na ₂ SiO ₃	5~15	30		10~15	10~20	20~30	10~20	10~20	10~20	20~25	10~20		20~30
表面活性剂		1~2					1~2			1~2			
OP 乳化剂					2~3			1~3			1~3		1~3
海鸥洗涤剂(mL/L)			2~4										
pH 值							10						
温度/°C	80~95	70~90	80~90	80~95	70	70	40~70	60~80	60~80	40~70	60~80	80~90	70~80

2. 乳化液除油

在煤油、汽油或其他有机溶剂中加入一些表面活性剂和水,搅拌制成乳化液。这种乳化液有很强的脱脂能力,特别对重油的去除有显著作用,脱脂效果接近有机溶剂,且克服了有机溶剂易燃、易挥发的缺点。

常用的表面活性剂有十二烷基二乙醇酰胺、脂肪醇聚氧乙烯醚、十二烷基醇酰胺磷酸酯、N,N-油酰甲基牛磺酸钠、甲氧基脂肪酰胺苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、油酸钠、油酸三乙醇胺、十二烷基苯磺酸钠和烷基苯磺酸铵等。为了增进乳化清洗液在水中的溶解度和增加污垢的溶解,往往还加入助溶剂尿素。此外,还加入稳泡剂椰子油酸二乙醇酰胺、烷基醇酰胺磷酸酯等。有时为减少泡沫要加入硅油、Span20、Span80、Span85、低分子醇等消泡剂。当然,往往还加有洗涤助剂、缓蚀剂、抗再沉积剂、填充剂等,可参见有关内容。表 10-9-2 中列出了几种常用的乳化除油剂的配方。

表 10-9-2 乳化除油剂的配方及使用温度范围

配方(g/L)和工艺条件	1	2	3
煤油	89.0		60
粗汽油		82	
三乙醇胺	3.2	4.3	5
三氯乙烯			20
表面活性剂	10		15
水	余量	余量	余量
温度/°C	20~40	20~40	20~40

3. 酸性除油

酸性除油液由有机酸、无机酸和表面活性剂混合而成,它可同时除去油污和金属表面的氧化物。常用的表面活性剂有 OP 乳化剂、平平加、烷基苯胺磺酸钠等。不同用途的酸性除油液配方及应用见表 10-9-3。

表 10-9-3 几种酸性除油液的配方及应用

序号	组 成	使用温度	用 途
1	硫酸 $d = 1.84$ (256mL/L) OP-10 乳化剂 (9.2mL/L) 若丁 (5g/L)	60~65°C	用于表表面附有氧化皮及少量油污的黑色金属制品
2	硫酸 $d = 1.84$ (80~135mL/L) 平平加乳化剂 (15~25mL/L) 硫脲 (1~2mL/L)	70~85°C	
3	盐酸 $d = 1.19$ (185mL/L) OP 乳化剂 (5~7.5g/L) 乌洛托品 (5g/L)	50~60°C	用于表面附有疏松锈蚀产物及少量油污的黑色金属制品
4	盐酸 $d = 1.19$ (800~900mL/L) 烷基苯胺磺酸钠 (48~49g/L) 硫脲 (10g/L)	室温	
5	硫酸 $d = 1.84$ (35~45mL/L) 盐酸 $d = 1.19$ (950~960mL/L) OP 乳化剂 (1~2g/L) 乌洛托品 (3~5g/L)	80~95°C	用于表面兼有氧化皮、锈蚀产物及少量油污的黑色金属制品
6	硫酸 $d = 1.84$ (100mL/L) OP 乳化剂 (25g/L)	室温	用于铜和铜合金制品
7	硫酸 $d = 1.84$ (300mL/L) 重铬酸钾 (15g/L) OP 乳化剂 (8g/L)	室温	用于耐酸塑料制品

4. 表面活性剂除油

表面活性剂除油剂以表面活性剂为主要成分, 辅以助溶剂和缓蚀剂。它除油主要靠表面活性剂的乳化作用, 因此使用时应有搅拌, 可以在室温或稍高温度下进行, 节省能源。该方法适用于各种金属零件, 但由于成本较高, 目前仅应用于一些精密部件的除油。应用最多的是非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。

配方 1 105 清洗剂

组分(质量分数)		组分(质量分数)	
聚氧乙烯脂肪	24	十二烷基二乙	24
醇醚 102		醇酰胺	
OP-10 乳化剂	12	水	40

该配方使用时可稀释至 2% ~ 5% , 适用于钢铁和铝制零件, 对铜有腐蚀。

配方 2 771 清洗剂

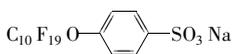
组分(质量分数)		组分(质量分数)	
聚醚	35	油酸三乙醇胺	30
二乙醇酰胺	15	稳定剂	5
油酸钠	15		

该配方使用时稀释至 2% ~ 3% , 适用于钢铁及铜、铝零件的清洗。

(二) 电化学除油

电化学除油是将欲除油的零件用挂具置于阴极或阳极上, 通以直流电。由于没有金属离子的析出, 所通过的电流在阴极上对 H^+ 还原, 析出氢气。在阳极上则对含氧的化合物氧化而析出氧气。氢、氧气泡能撕裂油膜, 且氢气、氧气的析出, 强烈地搅动了溶液, 对油污有一定的冲刷作用, 使油污被洗掉。电化学除油的电解液一般不使用或少使用表面活性剂。即便使用也选择低泡的表面活性剂, 否则会在液面上形成大量氢气和氧气的泡沫, 遇火则会引起爆鸣。电化学除油比化学除油要快几倍, 清洗效果也很好。

6201 氟碳表面活性剂(结构如下)可用于无氰电镀工艺中镀件的电解除油。在电流密度为 $5 \sim 10A/dm^2$ 条件下, 电解 1min, 即可除去黄铜表面的油污及抛光胶, 而且可抑制碱雾逸出。但用于钢铁制件的电解除油时, 通电时间大于 2min, 钢铁制件表面会形成黑色的、难活化去除的氧化膜, 从而影响电镀层与基体的结合力。加入十二烷基硫酸钠和 OP 乳化剂则效果较好。



6201 氟表面活性剂

电解除油的组分及工艺条件如下。

组分		组分	
磷酸钠 (Na ₃ PO ₄)	45 ~ 50g/L	十二烷基硫酸钠	0.02 ~ 0.03g/L
氢氧化钠 (NaOH)	35 ~ 40g/L	OP 乳化剂	0.01g/L
碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	30 ~ 35g/L		

工艺条件：

温度	60 ~ 70℃	电解时间	3 ~ 5min
电流密度	4 ~ 5A/dm ²		

(三) 超声波除油

超声波除油即借助于超声波振荡强化除油过程,缩短除油时间,提高除油质量。对细孔和盲孔中的油污用一般化学和电化学除油方法往往难以除去,如果用超声波,则很容易清除。但超声波发生器价格昂贵,短时间难以普及。

二、浸蚀

金属零件浸渍在酸性溶液中,除去锈蚀产物或氧化膜的过程称为浸蚀。浸蚀是电镀工艺中的重要工序之一,按其性质一般分为化学浸蚀和电化学浸蚀两大类,按其用途大致又可分为一般浸蚀、强浸蚀、光亮浸蚀和弱浸蚀四种。

由于金属氧化物大都属碱性氧化物,浸蚀液一般呈酸性,所以浸蚀又称为“酸洗”。大部分浸蚀液都采用硫酸或盐酸的水溶液以及它们的混合物。酸在溶解金属氧化物的同时也会溶解金属本身,为了减少金属的溶解,常需加入缓蚀剂。缓蚀剂有若丁(二邻甲苯硫脲)、硫脲、硫胺、乌洛托品等。另外,一些表面活性剂也可起到缓蚀的作用,常用的有烷基酚聚氧乙烯醚、聚氧乙炔(5,11)脱氢松香胺、蓖麻油聚氧乙烯醚、二甲酚聚氧乙烯醚、聚氧乙炔-聚氧丙炔嵌段聚醚等。阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、阳离子表面活性剂氯化十六烷基吡啶(CPC)及非离子表面活性剂辛烷基酚聚氧乙烯醚(OP)在盐酸介质中的缓蚀效率还与它们的浓度有关,在较低的浓度范围内对铅的缓蚀率顺序为CPC > SDS > OP,但当浓度达到某一值后顺序改变为SDS > CPC > OP。

在浸蚀过程中,由于酸液表面会产生酸雾,既影响工人的身体健康,又污染环境,而且腐蚀车间的设备。加入表面活性剂后,一方面表面活性剂分子在液面定向排列,形成一层致密的表面膜,阻碍酸雾的逸出;另一方面,表面活性剂可以在液面形成泡沫,也能抑制酸雾的挥发。有的表面活性剂可能同时起到洗涤、缓蚀、抑雾等作用。

第三节 表面活性剂镀锌中的应用

镀锌是电镀行业中用量最大的镀种,约占总电镀量的60%以上。它是一种防护性镀层,也有一定的装饰性,但随着光亮剂的不断更新,光亮镀锌的应用逐渐增加了其装饰功能。按镀锌溶液可分为:碱性镀锌、酸性镀锌和弱酸性镀锌。目前生产中较常使用的有:氰化物镀锌、锌酸盐镀锌、氯化铵镀锌和氯化钾镀锌等。

一、氰化物镀锌

氰化物镀锌是较早使用的镀锌工艺,在过去半个世纪中,高浓度氰化镀锌一直被广泛使用。氰化镀液具有分散和深镀能力好、结晶细密、与基体结合力强、耐腐蚀性好、工艺范围宽、镀液稳定性好、对杂质不太敏感等优点。但氰化物属剧毒物质,不仅对工人身体有害,排出废水也会造成环境污染。随着人们对环境保护的关注程度越来越高,近年来镀锌工艺由高氰向中氰、低氰过渡,并出现了不少无氰镀锌的工艺。

氰化物镀锌液通常由氧化锌、氰化钠、氢氧化钠和添加剂组成。氧化锌作为溶液中锌离子的来源,其含量应控制在规定的范围内。氰化钠在中、高氰镀液中是主要络合剂,它的作用主要是络合镀液中的锌离子,形成 $[Zn(CN)_4]^{2-}$ 络离子,增大阴极极化,使镀层结晶细致。氢氧化钠在高氰镀液中主要起提高电导和电流效率的作用。

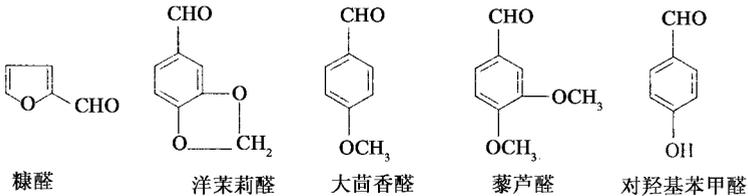
镀锌添加剂可分为无机和有机两大类,最常用的无机添加剂是硫化钠(Na_2S),它是一种含硫的化合物,能与某些重金属杂质(Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 等)化合后产生沉淀,从而净化了槽液。另外硫化钠还能起到一些光亮作用,使镀层结晶细致。因此在氰化镀锌槽中应保持一定量的硫化钠。氰化镀锌工艺规范见表10-9-4。

有机添加剂(光亮剂)种类很多,有高分子化合物,如明胶、聚乙烯醇、聚乙烯亚胺;有芳香醛和杂环化合物,如糠醛、洋茉莉醛、大茴香醛、藜芦醛(3,4-二甲氧基苯甲醛)、对羟基苯甲醛等;还有新近开始使用的植酸钠等。氰化镀锌光亮剂多是组合型的,一种好的氰化镀锌光亮剂应该有一种以上主光亮剂、几种辅助光亮剂和常见杂质去除剂等组成。

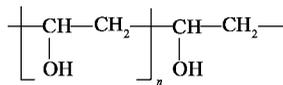
表 10-9-4 氰化镀锌工艺规范

组分(g/L)及工艺条件	微氰镀锌	低氰镀锌	中氰镀锌	高氰镀锌
氧化锌(ZnO)	14	14~16	18~22	44
氢氧化钠(NaOH)	110	95~105	85~95	85
氰化钠(NaCN)	5	15~26	35~40	100
硫化钠(Na ₂ S)		0.1~0.3	0.1~0.3	
光亮氰锌-92(mL/L)		6~8	5~7	
CKZ-840(mL/L)	5~6			2
温度/°C	15~45	常温	常温	15~45
电流密度/(A/dm ²)	2~6	滚镀电流 4~8A·kg	滚镀电流 5~10A·kg	2~6

注:光亮氰锌-92,武汉风帆电镀技术公司生产;CKZ-840,河南开封电镀化工厂生产。



明胶是沿用多年的一种光亮剂,迄今仍在使用。芳香醛类光亮剂由于在碱性氰化物镀锌液中会发生康尼查罗反应,分解较快,已被一些杂环化合物所取代。聚乙烯醇也是一种光亮剂,但其用量需控制,多加后会导致镀层变脆。聚乙烯醇具有线性结构,能在阴极上吸附,形成一层吸附膜。它是一种高分子表面活性剂,具有亲水基(羟基)和疏水基(主链)。在阴极吸附时,疏水主链吸附在阴极上,而亲水的羟基则伸向溶液中。



聚乙烯亚胺也是一种高分子表面活性剂,可用作氰化镀锌的光亮剂,能在阴极上吸附,吸附时疏水的主链吸附在阴极上,亲水的氨基指向溶液。如图 10-9-1 所示。聚乙烯亚胺使用前最好先季铵化或磺化,这样效果更好。

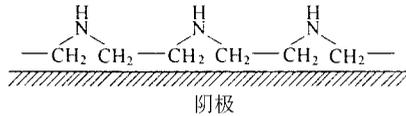


图 10-9-1 聚乙烯亚胺在阴极表面的吸附

二、锌酸盐镀锌

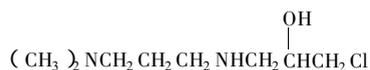
碱性锌酸盐镀锌属无氰镀锌,自 20 世纪 70 年代发展以来,经过不断改进和应用,至今已是我国广泛应用的镀锌液之一。表 10-9-5 列出了我国使用较多的 DE 型和 DPE 型镀液配方和工艺条件。

表 10-9-5 碱性锌酸盐镀锌液的组成和工艺条件

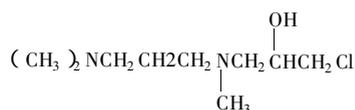
名 称	含量(g/L)	
	配方 1	配方 2
氧化锌	12 ~ 20	10 ~ 15
氢氧化钠	100 ~ 160	100 ~ 130
DE 添加剂	4 ~ 5mL/L	
DPE - III 添加剂		4 ~ 6mL/L
混合光亮剂	0.1 ~ 0.5	
香豆素	0.4 ~ 0.6	
三乙醇胺		12 ~ 30mL/L
温度/°C	10 ~ 45	10 ~ 40
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5 ~ 4	0.5 ~ 3

上述镀液中氧化锌与氢氧化钠的作用与其在氰化物镀锌液中的相同,锌酸盐镀液中的添加剂是保证镀层质最的关键,在不含添加剂时,只能得到海绵状的沉积。镀层不能使用。当加入某些有机添加剂后,提高了镀液的阴极极化值,才会获得均匀细致的镀层。常用的无氰镀锌添加剂有 DE、DPE - I、DPE - II 和 DPE - III 等,其中 DE、DPE - III 是有机大分子化合物,属水溶性表面活性物质。DE 是二甲胺与环氧氯丙烷的缩合物,DPE - III 则是 N,N - 二甲基丙二胺、乙二胺及多胺化合物与环氧氯丙烷的缩合产物。添加剂 DPE - I 和 DPE - II 是小分子有机胺,它们的结构如下。这些添加剂能吸附在电极表面上,有较宽的吸附电位范围,能增大阴极极化,使镀层结晶细致。但镀层无光泽。因此,

为了得到光亮的镀层,必须同时加入一些醛类(如香草醛)光亮剂以及混合光亮剂如:单乙醇胺、三乙醇胺与茴香醛的混合物等。



DPE - I



DPE - II

三、氯化铵镀锌

从氯化铵镀锌液中沉积的锌层,结晶细致,镀层光泽美观,分散能力和深镀能力好,适合于复杂零件的电镀,而且电流效率高,氢脆性较小。该工艺曾在我国普遍使用,但在生产中发现该类镀液存在钝化膜易变色,镀液腐蚀性大,废水中重金属难处理,氨对鱼类有毒等问题。从20世纪70年代后期逐渐被锌酸盐镀液所取代,80年代又出现了无铵氯化物镀锌,因此氯化铵镀锌用量不断下降。氯化铵镀锌工艺规范见表10-9-6。镀液中氨三乙酸和柠檬酸是主要络合剂。聚乙二醇有表面活性,它和硫脲共同起光亮作用。洗涤剂起润湿作用,使金属表面清洁,防止气泡在金属表面滞留,防止产生针孔。

表 10-9-6 铵盐镀锌的工艺规范

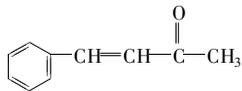
组分(g/L)及工艺条件	氯化铵-氨三乙酸	氯化铵-柠檬酸
氯化锌(ZnCl ₂)	30~40	35~45
氯化铵(NH ₄ Cl)	240~280	230~260
氨三乙酸	20~30	
柠檬酸		40~50
聚乙二醇(相对分子质量>6000)	1~2	1~2
硫脲	1~2	1~2
海鸥洗涤剂	0.1~0.2	少量
pH值	5.5~6.2	5~6
温度/℃	15~40	室温
阴极电流密度(A/dm ²)	0.8~2	1~2
阴阳极面积比	2:1	2:1

氯化铵镀锌溶液中的添加剂(或称光亮剂)是一种非常重要的组分,决定着镀层质量的好坏。氯化铵镀锌光亮剂可分为三类:第一类是光亮剂的载体,称为载体光亮剂,其主

要作用是增加光亮剂在水中的溶解性,使其能高度分散在电镀液中,充分发挥光亮剂的作用,另外,载体光亮剂还能特性吸附在阴极表面,降低电极与溶液的界面张力,增加润湿性,消除镀层针孔,使镀层结晶细致光滑,第二类是主光亮剂,第三类是辅助光亮剂。

氯化铵镀锌最早使用的光亮剂是木工胶和硫脲,木工胶作为载体。但镀层有较大的脆性,平整性也较差,现已不用了。载体光亮剂即第一类光亮剂,主要是一种或一种以上的非离子表面活性剂。目前常用的有聚乙二醇(相对分子质量 6000)。聚乙二醇和硫脲组合,形成一组光亮剂,具有一定协同效应,增加了阴极极化,使结晶细致,并起光亮作用。

为了提高镀层的光亮度和平整性,有人用平平加和亚苄基丙酮配合作光亮剂,代替聚乙二醇和硫脲,但也存在明显缺点,一是平平加溶解起来困难,需要使用蒸气或烧煮。二是亚苄基丙酮需要 3 倍以上的平平加来乳化或增溶。3 倍量的平平加只能使亚苄基丙酮乳化,但这种乳化液是不稳定的,冷却后就变成乳浊状。要使溶液冷却下来仍保持透明,需要亚苄基丙酮 7 倍量的平平加,但平平加为非离子表面活性剂,在电极上消耗很少。为了补充主光亮剂亚苄基丙酮,同时也得加入大量平平加不可,这样平平加的量就变得大量过剩,形成大量缸脚。三是这种光亮剂适用温度范围较小。超过 35℃,不但光亮剂消耗量大增,而且镀层质量也很难达到要求。四是镀液中铜、铅、铁等离子严重影响镀层结晶。



亚苄基丙酮

HW 高温匀染剂是一种既有非离子型特性又有阴离子型特性的混合型表面活性剂,它是为氯化物镀锌专门研制的一种载体光亮剂。用其代替平平加,具有较宽的槽液温度范围,而且几乎不形成缸脚。为了便于亚苄基丙酮的溶解,还可用 HW-1 乳化剂来溶解亚苄基丙酮,以 4 份 HW-1 乳化剂来溶解 1 份亚苄基丙酮,只要温度在 25℃ 以上,溶液就是透明的(HW 高温匀染剂和 HW-1 乳化剂由上海永生助剂厂生产)。

另外,最近沈品华等又合成出一种称为“MO 乳化剂”的表面活性剂。用 3 份 MO 乳化剂就能把亚苄基丙酮或邻氯苯甲醛溶解成透明的溶液。这种增溶液在 -6℃ 时也不会有结晶析出,因此可以配制成高浓度的光亮剂。

主光亮剂对镀层有强烈的出光效果,并有较好的整平性。主要是一些芳香醛、芳香酮和一些杂环化合物,如香草醛、邻氯苯甲醛、亚苄基丙酮、3-氨基吡啶香豆素衍生物等。其他还有苯酰乙酸酯、土耳其红油(阴离子表面活性剂)、咪唑啉、蛋白胍、明胶等。

辅助光亮剂即第三类光亮剂的光亮作用不如主光亮剂那么强,只能起到半光亮的作用,同时能扩大电流密度范围和提高镀液的深镀能力。由于氯化铵导电性较好,氯化铵镀锌一般不需要加入辅助光亮剂。

四、氯化钾镀锌

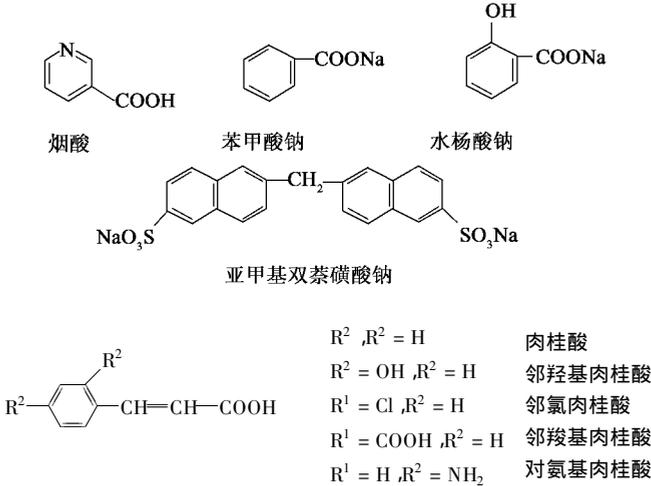
氯化钾镀锌是 20 世纪 70 年代末发展起来的无铵氯化物镀锌,它不仅完全具有氯化铵镀锌的优点,而且还克服了其存在的一系列缺点,故发展很快。表 10-9-7 列出了常用的氯化钾镀锌液组成及工艺条件。镀液中氯化锌是主盐,氯化钾是导电盐,硼酸是缓冲剂,可以保持溶液的 pH 值。在氯化铵镀锌液中有时也用硼酸作缓蚀剂,但由于 NH_4Cl 也具有缓冲能力,所以有时也可不用硼酸。

表 10-9-7 氯化钾镀锌液组成及工艺条件

光亮剂类型	氯锌-1号	CT-2A	组合光亮剂
组成及工艺条件			
氯化锌(g/L)	60~70	55~75	50~80
氯化钾(g/L)	180~220	210~240	200~250
硼酸(g/L)	25~35	25~30	25~35
氯锌一号(mL/L)	14~18		
CT-2A(mL/L)		12~18	
组合光亮剂(mL/L)			15~25
温度/°C	10~50	5~50	10~30
pH 值	4.5~6	5.4~6.2	4.5~6
D_k (A/dm ²)	1~6	0.5~3.5	1~4
$S_{阴}/S_{阳}$ (面积比)	1:1.5~2	1:1.5~2	1:1.5~2
滚镀转速(r/min)	≥10		

氯化钾镀锌液的关键组分是由表面活性剂和多种组分配合组成的光亮剂。光亮剂大都由载体光亮剂、主光亮剂和辅助光亮剂混合配制而成。载体光亮剂多是一些非离子表面活性剂,主要有:脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、烷基酚聚氧乙烯醚、烷基萘酚聚氧乙烯醚、脂肪族多元醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酰胺、季铵型阳离子表面活性剂、氨基酸型表面活性剂、聚丙烯酰胺、N 取代的聚丙烯酰胺衍生物等。主光亮剂有芳香醛、芳香酮、

杂环醛、杂环酮等。氯化铵镀锌所用光亮剂在此均可使用。辅助光亮剂主要有：芳香族羧酸，如烟酸、肉桂酸、邻羟基肉桂酸、邻氯肉桂酸、邻羧基肉桂酸、对氨基肉桂酸等；芳香羧酸盐，如苯甲酸钠、水杨酸钠等；芳香磺酸盐，如亚甲基双萘磺酸钠，又称扩散剂 NNO。



主光亮剂一般不溶于水，它主要靠表面活性剂在水溶液中形成胶束的增溶作用而溶解。由于非离子表面活性剂在水中的溶解度随温度升高而降低，所以由非离子表面活性剂配成的溶液都存在浊点。浊点对电镀质量影响很大。我国早期的氯化钾镀锌液浊点都不高，这是造成高温电镀质量下降的原因之一，一般镀液温度在 40°C 以上时，镀层已发灰。

非离子表面活性剂的浊点取决于其自身的结构，亲油基相同时，亲水基环氧乙烷加成摩尔数越多，浊点越高；亲水基相同时，疏水基越大，浊点越低。要提高浊点，只能从非离子表面活性剂的结构上作文章。但疏水链长度不足时，其在电极上的吸附电位不够，也就是电流密度范围狭窄，对镀层起不到好的作用。另外，增大环氧乙烷摩尔数，虽然能提高浊点，但往往又影响镀层的整平性。因此，为提高镀液浊点，必须选择合适的非离子表面活性剂。由于氯化钾镀锌液中盐分的浓度很高，也会影响非离子表面活性剂的浊点，这一点也应考虑在内。

经过不断的改进，人们又研制出各种氯化钾镀锌光亮剂配方，如 BZ-12、BZ-13、DZ-6，浊点可达 80°C 以上，CT-2 光亮剂的浊点在 $60\sim 69^\circ\text{C}$ ，CZ-87 耐高温光亮剂可在 $5\sim 65^\circ\text{C}$ 温度范围内获得光亮细致的镀锌层。另外前文提到的 HW 高温匀染剂也可用于氯化钾镀锌光亮剂，其组成如下。

亚苄基丙酮	20g/L	邻磺酰苯甲酰	10 ~ 15g/L
HW 高温匀染剂	220 ~ 300g/L	胺钠盐	
苯甲酸钠	60 ~ 80g/L	吡啶 - 3 - 甲酸	5 ~ 8g/L
扩散剂 NNO	30 ~ 40g/L	对氨基磺酰胺	2 ~ 3g/L

此外,在碱性锌酸盐或氰化物镀锌时,由于阴极电流效率只有 70% 左右,会产生氢气,它的逸出也会带出碱雾,对眼和鼻以及皮肤有刺激,特别是碱性氰化物镀锌时会带出剧毒的氰化物,对人体危害更大。这时需用碱雾抑制剂,常用的表面活性剂有十二烷基硫酸钠和 OP 乳化剂。电解除油时,阴阳极都会产生气体,带出碱雾。加入一些表面活性剂,可以抑制碱雾。

第四节 表面活性剂在镀镍中的应用

镀镍的应用很广泛,可分为防护装饰性和功能性两方面。作为防护装饰镀层,镀镍广泛应用在自行车、缝纫机、钟表、家用电器、五金制品、仪表、汽车等的零部件上。镀镍层还广泛应用在功能性方面,如修复被磨损、被腐蚀的零件,采用刷镀技术进行局部电镀,作为耐磨镀层等。镀镍的种类大体可分为暗镍、光亮镍、多层镍、黑镍、氨基磺酸镍等多种。镀镍液的类型主要有硫酸盐型、氯化物型、氨基磺酸盐型、柠檬酸型、氟硼酸盐型等,其中以硫酸盐型(低氯化物)称之为 Watt(瓦特)镀镍液在工业上应用最为普遍。

表面活性剂在镀镍液中主要起两方面的作用,一方面起润湿作用,降低界面张力,使氢气泡很快逸出,不在阴极表面滞留,防止和减少针孔的产生;另一方面表面活性剂在镀液中起光亮作用,它的加入将使镀层的结晶更细,更光亮,用于光亮镀镍。常用的表面活性剂有:十二烷基硫酸钠、月桂醇聚氧乙烯醚硫酸钠、2-乙基己基硫酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚和烷基酚聚氧乙烯醚等。润湿剂主要使用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠,但由它配制的溶液泡沫太多,不适于空气搅拌。所以当用空气搅拌时,应采用低泡表面活性剂,如 2-乙基己基硫酸钠,有时为提高润湿性能,润湿剂亦采用多种表面活性剂复配,例如:

组分(质量分数)		组分(质量分数)	
2-乙基己基硫酸钠	20 ~ 70	烯丙基磺酸钠	10 ~ 30
聚丙二醇(300 ~ 700)	20 ~ 50		

使用时将其稀释为 30% 的水溶液,用量为 2 ~ 3g/L。

一、普通镀镍(暗镍)

普通镀镍又称暗镍,是最基本的镀镍工艺。由于镍是铁族金属之一,所以其镀液在电镀过程中具有较大的阴极极化和阳极极化作用,在不加络合剂的镀液中,就能镀得结晶细小而致密的镀镍层。普通预镀液和瓦特镀镍液的工艺规范见表 10-9-8。

表 10-9-8 普通预镀液和瓦特镀镍液的工艺规范

组分(g/L)及工艺条件	普通镍预镀液	瓦特镀镍液
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	150 ~ 200	250 ~ 350
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)		30 ~ 60
氯化钠	8 ~ 10	
硼酸	30 ~ 35	30 ~ 40
硫酸钠	40 ~ 80	
十二烷基硫酸钠	0.05 ~ 0.1	0.05 ~ 0.1
pH 值	5 ~ 5.5	3 ~ 5
温度/°C	18 ~ 35	45 ~ 60
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5 ~ 1	1 ~ 2.5

上述镀液中十二烷基硫酸钠是防针孔剂。它能降低镀液的表面张力,其用量一般在 0.1g/L,镀液的表面张力在 30mN/m 左右。在高 pH 值的镀液中,它与镍离子反应生成不溶性化合物而沉淀,其消耗量较大。即使 pH 值较低的镀液,也有一定的消耗,因此电镀时应当每天补充少量的十二烷基硫酸钠。

二、光亮镍

现代的光亮镀镍工艺,绝大多数是在瓦特镀镍液的基础工加入光亮剂。镀光亮镍有很多优点,可以省去繁重的抛光工序,还能提高镀层的硬度。但是光亮镀镍层中含硫,内应力和脆性较大,耐蚀性不好。镀半光亮镍是在普通的镀镍液(暗镍)中加入适当的不含硫的光亮剂。半光亮镀镍层的外观装饰性一般,如以外观装饰性为主的产品,不宜镀半光亮镍,如果是既要有光亮的外观,又要具有高耐蚀性的产品,才采用半光亮镍。

镀光亮镍的关键就是光亮剂选择。最早使用的光亮剂是一些金属盐类,如铜盐、铅

盐及锌盐等。其特点是光亮剂分解快、寿命短、应力大。镀层亮度、平整性比有机光亮剂差,仅呈现半光亮,且镀层较脆,镀液对铜、锌、铅等杂质比较敏感,需经常进行处理。随后出现了大量的有机光亮剂,如萘三磺酸一直延续至今。有机光亮剂兼有整平作用。根据光亮剂的作用,一般将镀镍光亮剂分为初级光亮剂、次级光亮剂和辅助光亮剂。

(一)初级光亮剂

其作用是使镀层的结晶细小,并给予镀层一定的光释。如单独使用初级光亮剂,镀层呈现压应力,因此必须与次级光亮剂合用,降低镀层的硬度和张应力,使镀层的内应力趋近于零。初级光亮剂都是一些含硫的有机化合物,控制一定的添加量,适当地将硫引入镀层,镀层间由于含硫量的不同,使镍层电位改变,出现不同的电位差,达到多层镍系统耐腐蚀的电化学保护作用。某些初级光亮剂还具有降低金属杂质敏感性的作用,特别是对消除铜杂质的影响有一定的效果,如苯亚磺酸盐与两种对甲苯磺酸盐的混合物。常用的初级光亮剂有:萘磺酸盐、萘二磺酸盐、对甲苯磺酰胺、苯亚磺酸钠、1,3,6-萘三磺酸钠、糖精等。

(二)次级光亮剂

其作用是与初级光亮剂配合使用,可以获得全光亮、整平性和延展性良好的镀层。如单独使用,虽可以获得光亮的镀层,但镀层光亮范围狭窄、张应力高、有脆性。次级光亮剂对杂质比较敏感,浓度高时本身也容易造成针孔。常用的次级光亮剂有无机物,如锌、镉、汞、铅、铋、砷等盐类;也有有机物,如香豆素、丁炔二醇、三氯乙醛、吡啶或喹啉衍生物等。

(三)辅助光亮剂

这类光亮剂与初级光亮剂既有共性,又有本身的样性。它们单独使用时镀层的光亮度不佳,对镀层的光亮性仅起辅助作用。与初级光亮剂和次级光亮剂配合使用,能提高出光速度和整平速度,改善覆盖能力。常用的辅助光亮剂有:烯丙基磺酸钠、烯丙基磺酰胺、乙烯磺酸钠等。

第五节 表面活性剂在镀铜中的应用

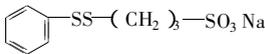
铜具有良好的导电性、导热性和延展性,在工业上得到广泛的应用。但铜镀层的化学稳定性较差,一般不单独用做防护装饰性镀层,而常作为其他镀层的中间层或底层,以

提高表面镀层与基体金属的结合力。镀铜大体分为氰化物镀铜、酸性硫酸盐镀铜、焦磷酸盐镀铜、HEDP (1-羟基亚乙基二膦酸) 镀铜及其他类型镀铜。表面活性剂在镀铜中有两种作用:一是防止和减少镀层产生针孔、麻点等缺陷;二是用做光亮剂。

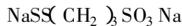
钢铁件镀铜时有一个困难,即它们浸入含有铜离子的电镀液中会立即产生置换反应,在镀件表面生成一层置换铜,而这层铜和镀件表面结合不牢,有了这层置换铜,再镀上的镀层就不能很好地与基体结合,所以钢铁镀件直接镀铜时都用氰化物镀铜。有时为了避免氰化物的污染,采用 HEDP 镀铜。氰化物和 HEDP 都可与铜离子生成稳定的络合物,降低了铜离子还原的电极电位,使得铜不易被还原,也就不易被铁置换。用焦磷酸盐镀铜前,先将镀件在乙烯硫脲溶液中浸一下,然后再镀铜,不会产生置换铜。在电镀液中加入 2~10g/L 相对分子质量为 400~2000 的聚乙二醇芳烷基醚,可直接镀铜。

硫酸盐全光亮镀铜液就是在普通硫酸盐镀铜液中加入光亮剂。镀铜光亮剂通常包括多个组分,归纳起来可分为三类,即载体光亮剂、主光亮剂和整平剂。载体光亮剂常用表面活性剂,如聚乙二醇、OP 乳化剂等。这些表面活性剂在电极表面上的吸附比其他添加剂都要强。但单独添加这类表面活性剂并不能获得光亮镀层,必须与其他添加剂配合使用。

主光亮剂的通式为 $R-S-S-(CH_2)_m-SO_3M$,如苯基二硫化丙烷磺酸钠、聚二硫丙烷磺酸钠、聚二硫二丙烷磺酸钠等。这类光亮剂单独使用即有光亮作用,如与载体光亮剂配合则光亮效果更好。



苯基二硫化丙烷磺酸钠

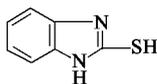


聚二硫丙烷磺酸钠

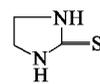


聚二硫二丙烷磺酸钠

整平剂,其作用是改善镀液的整平性能,并且能改善低电流密度区的光亮度和整平性,分子结构上差异很大的化合物都可作整平剂,多数为杂环化合物,如 2-巯基苯并咪唑、2-咪唑烷硫酮等。



2-巯基苯并咪唑



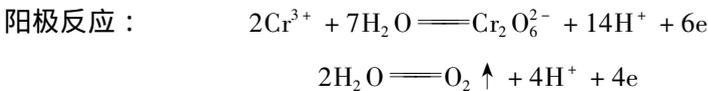
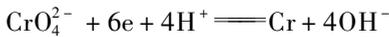
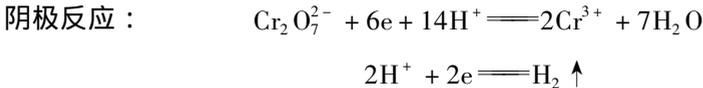
2-咪唑烷硫酮

硫酸盐光亮镀铜液中的十二烷基硫酸钠,主要是用作防针孔剂。另外,在光亮镀铜液中必须含有一定量的氯离子(Cl^-),它的存在不仅可获得全光亮镀层,还可降低加有其他添加剂后所产生的内应力。氯离子含量为 0.02~0.08g/L。

第六节 表面活性剂在镀铬中的应用

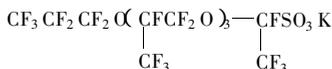
镀铬是工业上应用最普遍的镀种之一。按镀层的性质及使用的目的,镀铬层可以分为光亮镀铬层、硬镀铬层、乳白镀铬层、双层镀铬层、松孔镀铬层、黑铬镀层等。最常用的是光亮铬和硬铬。镀硬铬又称为耐磨镀铬,主要用来提高零件、轴类或切削工具的耐磨性。光亮铬具有光亮、耐磨和不易变色的特点,是火车、汽车、自行车、液压支柱等外露部件的表面镀层。

镀铬溶液的主盐通常采用铬酸酐,它具有很强的氧化性,且对人体和环境有害。同时为了实现金属铬的沉积,需要添加一些如 SO_4^{2-} 、 SiF_6^{2-} 、 F^- 等局外离子作催化剂。用 SO_4^{2-} 作催化剂的溶液是普通镀铬溶液。普通镀铬溶液通常由 250g/LCrO_3 、 $2.5\text{g/LH}_2\text{SO}_4$ 和水配制而成,镀铬时的阴极、阳极反应如下。



由电极反应可知,在镀铬过程中,阳极要产生大量氧气,阴极要产生大量氢气,它们形成的气泡不断地从镀液中逸出,在空气中产生大量的铬酸的雾滴,一般称为“铬雾”,它对人体有害,对设备也有一定的腐蚀。为了防止“铬雾”的产生,在镀铬液中常常加入少量的表面活性剂作为铬雾抑制剂。表面活性剂可以在镀液表面形成泡沫。在泡沫层内部,气泡的破裂不会形成雾滴,带雾滴的气体通过泡沫层时,所带雾滴也被泡沫层黏附而去除,这样就大大减少了“铬雾”的产生。最有效的“铬雾”抑制剂是含氟表面活性剂,因为普通的疏水基为烷烃链的表面活性剂在铬镀液中很容易被氧化(铬酸是强氧化剂)。目前我国生产和应用的铬雾抑制剂主要有如下几类。

1. F-53 铬雾抑制剂,其结构式为:



在镀铬液中加入 $0.04\text{g/LF}-53$ 铬雾抑制剂,就可以抑制镀铬过程中铬雾逸出,与使

用抽风机去除铬雾相比,可节约铬酸 30%左右。

2. FC-80 铬雾抑制剂,其结构式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}$,添加量亦为 0.04g/L。

3. ZM-830 铬雾抑制剂,为非氟型铬雾抑制剂,即不含氟的表面活性剂,添加量为 0.02g/L,使用时应先将其用水溶解。

第七节 表面活性剂在镀镉中的应用

镀镉主要用于保护镀层,但镉的标准电极电位略比铁高,在一般的情况下钢铁表面的镀镉层属于阴极镀层,保护性能不及镀锌层好。当在海水或高温的环境中,由于镉和铁的电极电位发生变化,使得镉镀层变为阳极镀层。因此在海水中或在 70℃ 以上的热水中,镉镀层比镀锌层的防腐性好。镀镉可分为氰化物镀镉和无氰镀镉。氰化物镀镉又包括普通镀镉和特殊镀镉,而无氰镀镉有碱性、酸性、中性和 HEDP 镀镉。在镀镉液中加入十二烷基硫酸钠、硫化蓖麻油及天然胶等添加剂,能够提高阴极的极化作用,增加镀件表面的润湿能力和镀层的光亮度。氰化物镀镉液和氨三乙酸(NTA)无氰镀镉液的组成及电镀工艺如表 10-9-9 所示。

表 10-9-9 氰化物和氨三乙酸(NTA)镀镉液的组成及工艺

组分(g/L)及工艺条件	氰化物镀液	NTA 镀液
氧化镉	30 ~ 40	
氰化钠(NaCN)	90 ~ 150	
氢氧化钠(NaOH)	15 ~ 30	
硫酸镉 $[\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}]$		30 ~ 40
氯化铵 (NH_4Cl)		110 ~ 150
氨三乙酸 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3]$		50 ~ 80
硫酸镍 $(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$		0.1 ~ 0.5
硫脲 $(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)$	8 ~ 12	1 ~ 1.5
硫化蓖麻油		0.1 ~ 0.5
十二烷基硫酸钠		0.5 ~ 1
桃胶		
pH 值		5.5 ~ 6.5
温度/℃	10 ~ 40	10 ~ 40
电流密度 (A/dm^2)	0.5 ~ 4	0.2 ~ 2

第八节 表面活性剂在镀锡中的应用

锡是一种银白色的金属,有高度的延展性。镀锡的薄钢板称为马口铁,多用于食品包装。由于锡易焊接,所以在电子工业中也广泛使用镀锡。常见的镀锡方法有酸性镀锡和碱性镀锡。酸性镀锡液中常加有多种有机添加剂,可分为稳定剂、光亮剂和分散剂。稳定剂主要用于防止亚锡离子在水溶液中水解。主要有甲酚磺酸、 β -萘酚、对苯二酚、硫酸联氨、盐酸羟胺等。光亮剂可分为两类,第一类光亮剂主要是各种醛类和一级胺类在碱性条件下缩合得到的希夫碱,它是一类效果较好的光亮剂;第二类光亮剂又称辅助光亮剂,它具有增光的作用,主要有丙烯酸、异丁烯酸、丙烯酰胺、乙二醛、甲醛等。分散剂都属于表面活性剂,可以增加有机光亮剂在水中的溶解性和在电极上的吸附量,提高增光效果。在镀锡液中应用的表面活性剂主要有明胶、聚乙二醇、聚乙二醇烷基醇醚、聚乙醇丙二醇嵌段共聚物、溴化十六烷基吡啶、*N*-苄基三甲基溴化铵等。

早期的硫酸盐镀锡光亮剂是木焦油的干馏产物分散在正辛烷基硫酸钠中,20世纪60年代用磺胺衍生物分散在正辛基硫酸钠中,现在使用的光亮剂是用芳香醛及芳香酮作主光亮剂,非离子表面活性剂作载体,再辅以苯酚、甲醛等配制而成。甲酚磺酸镀锡、氟硼酸盐镀锡一般采用明胶和 α -萘酚、OP-15乳化剂作光亮剂。硫酸盐光亮镀锡用甲醛、醛胺缩合物及非离子表面活性剂的配合物作光亮剂。镀锡溶液的成分及工艺条件见表10-9-10和表10-9-11。

表10-9-10 硫酸盐光亮镀锡液的成分及工艺规范

名 称	含量(g/L)	
	配方 1	配方 2
硫酸亚锡	35 ~ 48	30 ~ 50
硫酸($d = 1.84$)	60 ~ 100	80 ~ 160
酚磺酸	80 ~ 100	25 ~ 35
苯酚	6 ~ 10	
甲醛	0.5 ~ 1	
明胶	2 ~ 3	
α -萘酚	0.5 ~ 1	
天然樟脑	0.2 ~ 0.6	8 ~ 12mL/L

名 称	含量(g/L)	
	配方 1	配方 2
胺-醛系列光亮剂 OP-15		15~25
温度/°C	15~30	—
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5~2	
搅拌方式	阴极移动	

表 10-9-11 氟硼酸盐镀锡液的成分及工艺规范

名 称	含量(g/L)	
	配方 1	配方 2
氟硼酸亚锡	50	100
二价锡	20	80
游离氟硼酸	100	100
明胶	—	6
α -萘酚	—	1
甲醛	5	—
胺-醛系光亮剂	26	—
OP-15	10	—
温度/°C	10~25	15~40
电流密度 挂镀(A/dm ²)	$\times(1\sim10)^{\text{①}}$	$(2.5\sim12.5)^{\text{①}}$
滚镀(A/dm ²)	$1(0.5\sim5)^{\text{①}}$	1.0

①括号内数字为电流密度范围。

第九节 表面活性剂在镀银中的应用

银具有良好的导电、导热和可焊等性能。镀银主要用作功能镀层和装饰镀层,在电子工业、仪器仪表、轻工等行业得到广泛应用。镀银溶液有氰化物镀银液和无氰镀银液。氰化物镀银液有很好的均镀和深镀能力,镀层结晶细致,但氰化物有毒,生产时需特别注意。表面活性剂主要用作光亮剂的组分。氰化物镀银液的组成及工艺条件见表 10-9-12 和表 10-9-13。

表 10-9-12 氰化物镀银液的组成及工艺条件(1)

组分及工艺条件	含量
AgNO ₃ (g/L)	67~94
KCN 游离(g/L)	100~130
KOH(g/L)	10
FB-1 光亮剂(mL/L)	10
FB-2 光亮剂(mL/L)	10
温度/℃	20~30
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5~2(挂) 0.1~0.5(滚)

表 10-9-13 氰化物镀银液的组成及工艺条件(2)

组分及工艺条件	含量(g/L)
柠檬酸钠	30~50
氯化银	30~40
硫氰酸钾	250~300
焦磷酸钾	30~40
OP 乳化剂	8~12
pH 值	7~8
温度/℃	10~40
电流密度(A/dm ²)	0.2~0.6

在无氰镀银液中,表面活性剂也主要用作光亮剂的组分,几种无氰镀银液的组成及工艺条件见表 10-9-14 和表 10-9-15。硫代硫酸盐镀银液中的 SL-80 添加剂是有机胺与环氧乙烷的缩合物。

表 10-9-14 硫代硫酸盐镀银液的组成及工艺条件

组分及工艺条件	含量
硝酸银	45~50g/L
硫代硫酸铵	200~250g/L
硫代硫酸钾	40~50g/L
SL-80 添加剂	8~10mL/L
辅助剂	0.3~0.5mL/L

组分及工艺条件	含量
pH 值	5 ~ 6
阴极电流密度(A/dm ²)	0.3 ~ 0.8
温度/°C	25

表 10-9-15 尿素镀银液的组成

组分(g/L)	含 量
硝酸银	1 ~ 9
氧化镁	15 ~ 20
尿素	20 ~ 30
十二烷基磺酸钠	1 ~ 2
硫脲	35 ~ 57

第十节 表面活性剂在电镀合金镀层中的应用

电镀合金是利用电化学的方法使两种或两种以上的金属(包括非金属)按一定的比例共沉积在基体表面的过程。根据镀层所含组分的多少,可分为二元合金、三元合金。使用较多的合金镀层有:铜锡合金、铜锌合金、锌镍合金、镍铁合金、铅锡合金等。

合金电镀中常用的表面活性剂有阴离子型如十二烷基硫酸钠、土耳其红油;非离子型如平平加、OP 乳化剂、酰胺型聚氧乙烯醚、聚乙二醇等;高分子型的如明胶。它们的作用主要是润湿表面,减小界面张力,防止或减少针孔,使结晶细化,对有些不溶于水的添加剂或光亮剂起增溶作用,有的还可以增加合金镀层中某一种金属的含量。

一、电镀铜锡合金

铜锡合金也叫青铜,根据锡含量多少可分为:低锡青铜、中锡青铜和高锡青铜。低锡青铜含锡 15% 以下,其中含锡 8% 以下时镀层呈红色,含锡 14% ~ 15% 时,镀层为金黄色;中锡青铜含锡 15% ~ 30%,外观呈黄色;高锡青铜含锡超过 40%,外观呈银白色。常用的青铜镀液有氰化物镀液和无氰镀液。氰化物镀铜锡合金的镀液组成及工艺条件列

于表 10-9-16 中。其中烷基二苯醚二磺酸钠、聚氧乙烯烷基苯醚硫酸酯钠为阴离子表面活性剂,为有机光亮剂组分。无机光亮剂一般采用铋盐或铅盐。

表 10-9-16 氰化物镀铜锡合金的镀液组成及工艺条件

组分(g/L)及工艺条件	中 锡	高 锡
氰化亚铜	15	30
锡酸钠	30	100
氰化钠	50	40
氢氧化钠	15	
酒石酸钾钠	200	150
硝酸铋	0.05	
烷基二苯醚二磺酸钠		0.1
聚氧乙烯烷基苯醚硫酸酯钠	0.05	
三乙醇胺		0.05
硫化钾		0.5
五乙六胺	0.1	
2-巯基苯并噻唑钠盐	0.05	
pH 值	12.5	
温度/°C	45	55
阴极电流密度(A/dm ²)	10	10
阳极	石墨	石墨
合金含量(Sn,质量)%	23	38

另外,在电镀铜锡合金的镀液中常使用明胶(高分子型表面活性剂)。氰化物及焦磷酸盐(无氰)镀液中都用明胶,可使结晶细致,色泽光亮。同时,明胶也能使镀层中锡的含量增加。但明胶的含量过多,镀层易发脆。焦磷酸盐镀铜锡合金可分为二价锡镀液和四价锡镀液。镀液组成及工艺条件如表 10-9-17 和表 10-9-18 所示。

表 10-9-17 四价锡镀液的组成及工艺条件

组分(g/L)及工艺条件	配 方
铜(以焦磷酸铜形式加入)	10~15
水合锡酸钠	50~60
焦磷酸钾	230~260
酒石酸钾钠	30~35
硝酸钾	40~45
明胶	0.01~0.02

组分(g/L)及工艺条件	配 方
pH 值	11 ~ 12
温度/°C	25 ~ 50
电流密度/(A/dm ²)	2 ~ 3
阳极	含 Sn6% ~ 9% 的合金阳极
阴极移动/(m/min)	8 ~ 12

表 10-9-18 二价锡镀液的组成及工艺条件

组分(g/L)及工艺条件	配 方
焦磷酸铜	23
焦磷酸亚锡	7.5
焦磷酸钾	160
添加剂 A	2
添加剂 B	0.5 ~ 1
添加剂 C	0.04
pH 值	6.18
温度/°C	50 ± 5
时间/min	15 ~ 20
阴极电流密度/(A/dm ²)	0.5
阳极材料	含 Cu99.9%(质量)的青铜合金
镀层的组成(Cu/Sn)%(质量)	45/55
镀层外观	银白色

二价锡镀液中添加剂 A 是胺类化合物与环氧卤丙烷的 1:1 的反应生成物,为光亮剂;添加剂 B 为醛类化合物,起辅助光亮剂的作用;添加剂 C 主要降低表面张力,可以使镀液中产生的气体很好地逸出,提高镀层的色调耐久性和耐蚀性,主要有:明胶、阿拉伯树胶、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇等各种胶体高分子表面活性剂。

二、电镀铜锌合金

铜锌合金又称作黄铜。它分为含铜 30% 左右的白色黄铜、70% 左右的黄色青铜和 90% 左右的高铜黄铜。在镀液中加入光亮剂可使镀层光泽性好,结晶细致。常用的光亮剂有镍或铅的化合物、酚及其衍生物,某些胶体也可以起到光亮作用。

三、电镀锌镍合金

锌镍合金具有较好的耐蚀性和耐磨性,通常使用的锌镍合金为含镍 7% ~ 18% 的合金镀层。酸性电镀锌镍合金的镀液组成如表 10-9-19。镀液中十二烷基磺酸钠主要用做润湿剂,可防止镀层出现针孔。添加剂有多种类型,包括有机酸类,如抗坏血酸、苯甲酸等;醛类,如胡椒醛、氯苯甲醛等;酮类,如苯乙基酮、芳香烯酮等;磺酸类,如萘酚二磺酸、木质素磺酸钠等。

表 10-9-19 酸性镀锌镍合金镀液组成及工艺条件

组分(g/L)及工艺条件	配方 1	配方 2
氯化锌	65 ~ 70	70 ~ 80
氯化镍	120 ~ 130	100 ~ 120
氯化铵	200 ~ 240	300~400
氯化钾		90 ~ 120
硼酸	18 ~ 25	20 ~ 30
乙酸钠		20 ~ 35
十二烷基磺酸钠	2	3
添加剂	1 ~ 7	1 ~ 2
pH 值	5 ~ 5.5	4.5 ~ 5
温度/℃	20 ~ 40	25 ~ 40
阴极电流密度(A/dm ²)	1 ~ 4	1 ~ 4

四、电镀锌钛合金

电镀锌钛合金的镀液中常需加入少量表面活性剂,镀液组成及工艺条件如表 10-9-20 所示。表 10-9-20 中光亮剂为市售电镀锌合金光亮剂,表面活性剂为市售电镀锌合金常用表面活性剂。

表 10-9-20 电镀锌钛合金镀液的组成及工艺条件

组分及工艺条件	配 方
氧化锌 ZnO(g/L)	8 ~ 15
氢氧化钠 NaOH(g/L)	100 ~ 150
钛(g/L)	0.95 ~ 1
光亮剂(mL/L)	3 ~ 6
表面活性剂(mL/L)	4 ~ 6

组分及工艺条件	配 方
温度/°C	室温
电流密度/(A/dm ²)	1~3
Ti 的质量分数/%	0.3~0.6

五、电镀铅锡/锡铅合金

铅锡合金是指镀层中以铅为主的合金,而锡铅合金则是指镀层中以锡为主的合金。合金镀层中锡的含量随镀液中锡的含量和电流密度的增加而增加。电镀铅锡/锡铅合金的镀液有氟硼酸盐镀液、焦磷酸盐镀液、磺酸溶液镀液、酚磺酸溶液镀液、羟乙基磺酸盐镀液。研究发现有机磺酸型镀液最好,所得 Sn-Pb 合金质量好,二价锡稳定,废水处理容易。Pb-Sn 或 Sn-Pb 合金镀液中含有有机酸、Pb²⁺ 和 Sn²⁺ 的有机酸盐、芳香族化合物、表面活性剂、抗氧化剂等。有机酸有烷基磺酸 R-SO₃H 和烷醇基磺酸 HOR-SO₃H, 式中 R 为 C_{1~11} 的烷基。常用的有机酸有甲基磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、2-羟基乙基-1-磺酸、2-羟基丙基-1-磺酸等。有机酸的用量为 20~400g/L,最好为 50~150g/L。Pb²⁺ 和 Sn²⁺ 的有机酸盐有甲烷磺酸铅、乙烷磺酸铅、丙烷磺酸铅、甲烷磺酸锡、乙烷磺酸锡等烷基磺酸盐,2-羟基乙基-1-磺酸铅、2-羟丙基-1-磺酸铅、2-羟基乙基-1-磺酸锡、2-羟基丙基-1-磺酸锡等烷醇基磺酸盐。

镀液中还加有阳离子、阴离子、非离子或者两性离子表面活性剂,它具有多种用途。表面活性剂的用量通常为 0.5~100g/L。例如在甲基磺酸体系中,加入非离子表面活性剂,不仅可以降低表面张力、抑制 H₂ 析出,同时还对一些不溶于水的有机添加剂起增溶作用,并抑制 Sn²⁺ 放电,使晶粒细化。非离子表面活性剂主要有:聚乙二醇、烷基醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、烷基胺聚氧乙烯醚、聚氧乙烯聚丙乙烯醚等。

镀液中 Sn²⁺ 易氧化为 Sn⁴⁺, 故需加入抗氧化剂。适宜的抗氧化剂有对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚、均苯三酚、联苯三酚、酚磺酸、甲酚磺酸、 α -萘酚、 β -萘酚等。抗氧化剂浓度为 0.05~5g/L。如果抗氧化剂浓度低于 0.05g/L,就难以达到预期效果。

在制备用于半导体晶片突起电极的 Pb-Sn 合金电镀工艺中,加入芳香族化合物,旨在使整个半导体晶片表面上的镀速均一化,获得高度偏差小的突起电极,即使在高电流密度下,也可以获得平滑致密的镀层。适宜的芳香族化合物有 4,4'-二羟基-3-甲基二硫代苯、4,4'-二羟基二苯砷、4,4'-二羟基二苯胺、4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基二硫代苯、2-氯-4,4'-二羟基二硫代苯等。另外,加入磷化物起还原剂的作用,抑制镀液中的金属氧化,提高镀液寿命,还可以防止镀层针孔。常用的磷化物有 H₃PO₂、H₃PO₃、

H_3PO_4 、 $H_4P_2O_7$ 、三聚磷酸以及它们的 Na^+ 、 K^+ 盐等 其中以 H_3PO_2 最好。半导体晶片突起电极的 Pb—Sn 合金电镀工艺的镀液配方见表 10-9-21。

表 10-9-21 Pb-Sn 合金镀液配方

组分/(g/L)	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
甲烷磺酸铅(以 Pb^{2+} 计)	33	57		57
2-羟基乙基-1-磺酸铅(以 Pb^{2+} 计)			57	
甲烷磺酸锡(以 Sn^{2+} 计)	2			3
乙烷磺酸锡(以 Sn^{2+} 计)		3		
2-羟基乙基-1-磺酸锡(以 Sn^{2+} 计)			3	
甲烷磺酸	70			70
乙烷磺酸		70		
2-羟基乙基-1-磺酸				30
2-羟基丙基-1-磺酸				70
4- <i>A</i> -二羟基二硫代苯	0.5	1	0.5	
聚氧乙烯(E010)聚氧丙烯(P03)十二烷基胺		10	30	10
聚氧乙烯苯乙烯酚	30			
丁间醇醛磺胺酸	2	2	1	
二丁基萘磺酸	0.5			
氯化苄胺				1
H_3PO_4		0.05		
三聚磷酸			5	
对苯二酚			1	0.1
邻苯酚	1	1		

Sn-Pb 合金镀液层具有优良的耐蚀性和可焊性,广泛应用于半导体器件、电阻电容等电子部件的引线或电极的表面镀层。但 Sn-Pb 合金镀层较软,在弯曲等镀后加工中,易产生镀层金属屑。研究发现 Sn-Pb 合金镀层中的 β -Sn 结晶的取向性影响到弯曲等机械加工时镀层金属屑的发生程度,控制 β -Sn 结晶的取向性,则可控制机械加工时产生的镀层金属屑。从由可溶性 Sn^{2+} 盐和 Pb^{2+} 盐、有机磺酸、表面活性剂、 Sn^{2+} 抗氧化剂、特定的三烷基苄基铵盐类化合物和芳香族磺酸类化合物等组成的 Sn-Pb 合金镀液中可

以获得 β -Sn 结晶优先取向的 Sn-Pb 金属镀层。特定的三烷基苄基铵盐类化合物和芳香族磺酸类化合物,在镀层材料进行弯曲、切削和切断等镀后的机械加工时,可以有效地抑制镀层金属屑的产生,还可以有效地防止裂纹的产生。特定的三烷基苄基铵盐类化合物有苄二甲基十二烷基铵盐、苄二甲基十八烷基铵盐、苄二甲基癸烷基铵盐、苄二甲基辛烷基铵盐、[(三氟甲基)苄甲基]二甲基十二烷基铵盐、苄乙基甲基十八烷基铵盐等。它们都是阳离子表面活性剂。芳香族磺酸类化合物有 1,2-二羟基苯磺酸、1-叔丁基苯酚磺酸、2-羟基苯酚磺酸、1,3-二羟基苯磺酸盐、二戊基苯酚磺酸盐、三-异丙基苯酚磺酸盐、苯酚磺酸及其盐等。Sn-Pb 合金镀液的配方组成见表 10-9-22。

表 10-9-22 Sn-Pb 合金镀液的配方组成

组分/(g/L)	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
甲烷磺酸锡(以 Sn^{2+} 计)	55.8		46.5	
2-羟基丙烷磺酸锡(以 Sn^{2+} 计)		46.5		27
甲烷磺酸铅(以 Pb^{2+} 计)	4.2		3.5	
2-羟基丙烷磺酸铅(以 Pb^{2+} 计)		3.5		3
甲烷磺酸	200	140		120
2-羟基丙烷磺酸			140	
聚氧乙炔(E020)十八醇	10			
聚氧乙炔(E030)十八醇			10	
聚氧乙炔(E013)壬酚		10		
聚氧乙炔(E030)萘酚				10
聚氧乙炔(E015)-聚氧丙炔(P02)壬烷基胺		3		
聚氧乙炔(E06)-聚氧丙炔(P04)辛烷基胺			3	
聚氧乙炔(E030)-聚氧丙炔(P06)壬烷基胺				3
聚氧乙炔(E015)-聚氧丙炔(P03)十二烷基胺	3			
苄二甲基四癸基氯化铵	3			
苄二甲基十二烷基甲基磺酸铵		3		
苄乙基甲基十八烷基甲烷磺酸铵			3	
(1-氯苯甲基)二甲基乙基癸基氯化铵				3
1-叔丁基萘磺酸	0.5			
二戊基萘磺酸钠		0.5		
1,2-二羟基萘磺酸钠			1	
1,2-二羟基苯磺酸				0.5
对苯二酚		2		
邻苯二酚	2		2	2

六、电镀锡钴合金

电镀锡钴合金镀液的电流效率、分散能力和深镀能力均比镀铬层好,用于替代镀铬层。但锡钴合金镀层的耐磨性和抗色变能力差,镀后常要进行钝化处理。镀液中常用的光亮剂有聚乙烯亚胺、乙烯乙醇、酒石酸钠、EDTA 等。镀液组成及工艺条件如表 10-9-23。

表 10-9-23 电镀锡钴合金镀液组成及工艺条件

组分(g/L)及工艺条件	配 方
氯化钴	20~50
氯化亚锡	20~50
焦磷酸钾	200~300
聚乙烯亚胺	10~30
乙烯乙醇	1~10
pH 值	8~9
温度/℃	55
电流密度/(A/dm ²)	0.3~1

七、电镀锡铋合金(Sn-Bi)

随着人们对环境保护的日趋关注。近年来日、美等国家开发了无铅焊接材料镀层,其中 Sn-Bi 是最突出的无铅镀层之一。在磺酸盐镀锡铋合金镀液中添加聚氧乙烯(EO₇)牛油氨基醚、2-巯基安息香酸、顺式甲基丁二烯等可使镀层组成稳定,色泽均匀、外观良好。电镀液组成及工艺条件如表 10-9-24,在硫酸盐镀锡铋合金镀液中,常加入少量聚氧乙烯(EO₄)烷基醚、聚氧乙烯烷基胺等。

表 10-9-24 磺酸盐镀锡铋合金的组成及工艺条件

组分(g/L)及工艺条件	配方
B(CH ₃ SO ₃) ₃	12
Bi ³⁺	5
Sn(CH ₃ SO ₃) ₂	39
Sn ²⁺	15
CH ₃ SO ₃ H	200
聚氧乙烯(EO ₇)牛油氨基醚	3
2-巯基安息香酸	1
顺式甲基丁二烯酸	0.5

组分(g/L)及工艺条件	配方
pH 值	< 1
温度/°C	25
阴极电流密度(A/dm ²)	3
阳极	25% Bi - 75% Sn

八、电镀镍铁合金

镍铁合金通常含铁量在 40% 以下,其硬度、整平性和韧性均比亮镍好。含镍 79%、铁 21% 的合金镀层具有很好的磁性,在电子工业中有特殊的用途。目前,镍铁合金已广泛应用于家用电器、塑料电镀件、建筑配件、汽车配件等的生产。电镀镍铁合金的光亮剂有糖精、苯并萘磺酸钠、磺酸盐、吡啶盐类的衍生物等。另外,镀液中还常添加十二烷基硫酸钠。电镀镍铁合金的镀液组成及工艺条件如表 10-9-25。

表 10-9-25 电镀镍铁合金的镀液组成及工艺条件

组分(g/L)及工艺条件	配 方
硫酸镍	150 ~ 220
硫酸亚铁	10 ~ 15
氯化钠	20 ~ 25
硼酸	40 ~ 45
稳定剂	适量
糖精	2 ~ 4
精镍 1 号	2 ~ 4
快光剂	1 ~ 3
十二烷基硫酸钠	0.1
pH 值	3.2 ~ 4.2
温度/°C	45 ~ 55
阴极电流密度(A/dm ²)	3

第十一节 表面活性剂在复合电镀中的应用

通过金属电沉积的方法,将一种或数种不溶性的固体颗粒均匀地夹杂到金属镀层中

所形成的特殊镀层就是复合镀层。我们将这种制备复合镀层的方法称之为复合电镀,又称为弥散电镀、镶嵌电镀、分散电镀等。早在 20 世纪 20 年代,苏联的拜马柯夫就发现了铁与石墨共沉积的可能性,之后又有一些学者对复合电镀技术进行过研究,但复合电镀技术并未引起人们足够的重视。随着航空、航天、电子、机械、海洋、化工、冶金、军工等行业的发展,现有的单一材料已难以满足某些特殊的要求,迫切需要各种各样的新型结构材料与功能材料,因此以一种金属为基体,通过电沉积方法使金属和固体颗粒共同沉积获得复合镀层的复合电镀技术受到人们的极大关注,它有望成为一种方便快捷地制备具有高硬度、耐磨性、自润滑性、耐蚀性、特殊的装饰外观的功能材料的方法。近 20 年来复合电镀技术得到了迅猛发展,复合镀层也在工程技术中得到了广泛应用。

复合镀层的基本组成可分为两类:一类是形成镀层的基质金属,另一类是分散在基质金属中的不溶性固体颗粒。常见的基质金属有镍、铜、钴、铁、锌、锡、铅、银等单质金属,以及镍钴合金、镍铁合金、铅锡合金、镍磷合金、镍硼合金等。添加的细微固体颗粒有多种,根据复合镀层的功能,可将其大体分为三大类,即用于耐磨镀层的细微颗粒,如 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 SiC 、 B_4C 、 BN 、 WC 、 TiC 等;用于润滑镀层的细微颗粒,如石墨、 MoS_2 、 $(\text{CF})_n$ 、 BN 、 SiN_4 、 CaF_2 、 PTFE 等;及用于防腐镀层的细微颗粒,如 SiO_2 、 SiC 、高岭土、 BaSO_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 等。

一、复合电沉积的机理

随着复合电镀应用的日益广泛,为了更好地控制复合电镀过程,深入研究复合电镀的机理十分必要。在这一方面国内外许多学者都进行过研究,并提出过几种不同的观点。见诸文献的观点有以下三种。

(1)第一种观点认为复合电镀过程中力学作用起决定意义,同时阴极电流效率和镀液的微观分散能力也是影响复合镀层形成的重要因素。通过搅拌使镀液中的微粒很好地悬浮起来,使微粒与阴极能够相互接触。当微粒停留在阴极表面,就有可能被电沉积的金属嵌入镀层中。

(2)第二种观点认为,荷电的微粒在电场作用下的电泳迁移速率是微粒进入复合镀层的关键因素。在电镀液中尽管微粒的电泳速度要比搅拌引起的微粒随着液流的迁移速度小得多,但在微粒到达阴极界面的扩散双电层后,由于电位差的影响,在界面间将产生极高的场强,电泳速度可以变得比较大。微粒以垂直于电极表面的方向冲向阴极,并被金属嵌入镀层。

(3)第三种观点是由 Guglielmi 提出的两步吸附机理。第一步为弱吸附,携带着离子

与溶剂分子膜的微粒吸附在电极表面上,在一般情况下,它与悬浮于镀液中的微粒处于平衡状态。第二步为强吸附,处于弱吸附状态的微粒,脱去它所吸附的离子和溶剂化膜,与阴极表面直接接触,形成不可逆的电化学吸附。

这三种复合电镀的机理都有合理的一面,能够解释一些现象。但都具有片面性,不能解释所有的复合电镀。目前对复合镀层的形成,公认有三大步骤:①悬浮于镀液中的微粒从电镀液深处向阴极表面附近输送,此步骤主要取决于对镀液的搅拌方式和强度,以及阴极的形状及排布状况;②微粒黏附于电极上,凡是影响微粒与电极间作用力的各种因素均对这种黏附有影响,它不仅与微粒和电极的特性有关,而且也与镀液的成分和性能以及电镀的操作条件有关;③微粒被阴极上析出的基质金属嵌入,黏附在电极上的微粒,必须能在电极上滞留一定时间,才有可能被电沉积的金属俘获,因此,这个步骤除与微粒的附着力有关外,还与流动的溶液对黏附于阴极上的微粒的冲击作用,以及金属电沉积的速度等因素有关。复合电镀是一个复杂的过程,对其机理更深入的认识还有待进一步研究。

二、影响复合电镀的因素

复合电镀通常是在电镀金属的镀液中加入细微固体颗粒。微粒表面性质、处理方法、镀液组成及工艺条件等都会影响复合镀层的质量。

(一)微粒表面电荷状况的影响

微粒在镀液中往往要吸附一定量的离子而使其表面带有一定量的电荷。通常微粒表面会吸附金属离子和氢离子,使微粒表面带正电荷。若微粒表面带正电荷,微粒容易吸向阴极,所以复合镀层中微粒含量越高,越容易共沉积;相反,若微粒表面带负电荷,微粒在复合镀层中的含量会减少,甚至不可能共沉积。所以在镀液中加入 Cu^{2+} 、 Ti^+ 、 Rb^+ 等正电荷或一定结构的阳离子表面活性剂,都可以促进微粒的共沉积。

(二)镀液中微粒含量的影响

镀液中固体微粒含量增加,镀层中微粒含量也增加,但两者并不成正比关系。

(三)微粒尺寸及处理方法的影响

复合电镀时,分散微粒的大小、形状和所带电荷都能影响微粒的共沉积,微粒太大或呈球形都难以共沉积,微粒太细又容易凝聚。一般认为其粒径为 $0.01 \sim 10\mu\text{m}$ 较好。另外,微粒加入镀液前,必须进行活化处理。未经活化处理的微粒,其沉积量也很少。

(四)电流密度的影响

微粒共沉积量随着电流密度提高而增加。因为随电流密度提高,金属不断沉积,金

属与微粒间接触面积增大,微粒附着强度增大,容易被金属所捕获。但电流密度过高,共沉积量反而下降。因为金属的析出速度随电流密度增大而增大,而微粒的吸附速度在同一条件下是一定的。由于微粒共沉积量的提高幅度小于金属沉积量的提高,所以镀层中微粒的相对含量有所降低。

(五) 镀液的搅拌强度

镀液搅拌强度的大小也会影响微粒的共沉积量。若提高镀液的搅拌强度,会使微粒向镀层表面碰撞概率增大,所以微粒的共沉积量随搅拌强度增强在某种程度上也会增加。但当搅拌过强,溶液流动速度加快,使被吸附在电极表面的微粒被冲刷下来的概率也增加了,因此微粒的共沉积量降低。

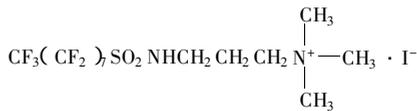
此外,镀液的温度、pH 值、微粒本身的导电性、分散性等也会影响复合镀层的效果。

三、复合电镀中表面活性剂的作用

复合电沉积过程受化学、电化学和流体力学等因素的影响。表面活性剂在复合电镀中起着重要作用,它是复合电镀液中的主要添加剂之一。表面活性剂在电极界面吸附,界面双层结构中介电常数大、自由能高的水分子会被自由能低、介电常数小而体积较大的有机分子所取代,微分电容显著降低。各种离子型表面活性剂由于所带电荷不同,界面电势发生变化,影响金属离子与微粒的共析。此外,表面活性剂还对镀液中微粒有润湿、乳化、分散、除污等作用。

(一) 微粒共沉积促进剂

促进剂可以是表面活性剂,也可以是一价阳离子。在复合电镀中,有时固体微粒并不发生共沉积,这就需要共沉积促进剂,促进剂的加入可以使本身不能与金属共沉积的微粒进入复合镀层,也可以提高复合镀层中某些微粒的含量。在复合电镀液中,阳离子表面活性剂和一价阳离子可能在固体微粒表面吸附,从而赋予微粒相应的电荷,在电流作用下带电的微粒和金属离子一起向阴极移动,从而增大微粒在阴极的沉积量。例如,表面活性剂 FC-134,即碘化三甲基全氟辛基磺酰胺丙基铵,对铜基或银基复合镀层有一定的促进作用。



FC-134

另外,表面活性剂能大幅度降低镀液与微粒之间的界面张力,从而有利于镀液对微粒的润湿,为共沉积创造了条件,例如,在瓦特(Watts)镀镍液中加入烷基硫酸酯 0.3 ~

3.5g/L, 可使其界面张力下降到 $3.5 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。又如, 上述 FC-134 表面活性剂在水溶液中加入 0.05%, 可使水的表面张力从 $72 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 降至 $20 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。

在复合镀液中, 阳离子表面活性剂如十六烷基三甲基溴化铵等, 阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸钠、长链烷基苯磺酸钠等, 及非离子表面活性剂如聚氧乙烯醚等, 都有促进共沉积的作用。

(二) 微粒表面吸附

对于一些导电性能较强的固体微粒, 特别是金属微粒, 在共沉积时会使复合镀层表面很快变粗糙, 因为导电率高的粒子将会在整个的微粒表面和紧贴微粒的阴极表面同时都有放电沉积, 因而能比较均匀地向外结晶生长。为了防止这种现象发生, 一种方法是将这些固体微粒预先在稀树脂中浸一下, 然后烘干, 使微粒表面上形成一层绝缘的树脂膜, 从而失去导电能力; 另一种方法是向镀液中加入对这种微粒有强吸附作用的表面活性剂, 它们吸附在微粒表面上, 形成一层牢固的吸附膜, 使它们彼此分开, 同时微粒的导电能力也大大降低, 从而避免了镀层粗糙的现象。

(三) 固体微粒的分散

表面活性剂在固体微粒表面的吸附, 一方面大大降低了镀液与微粒表面间的界面张力, 促进了固体微粒的润湿; 另一方面, 表面活性剂在固体微粒表面形成吸附膜, 使微粒带电, 微粒间产生静电排斥作用, 从而阻止固体微粒在相互碰撞中的黏附, 使得固体微粒在镀液中能够很好地分散。

四、表面活性剂在复合电镀中的广泛应用

(一) Ni-SiC 复合电镀

Ni-SiC 复合镀层具有高硬度、高耐磨性, 工业应用前景广阔。复合电镀 Ni-SiC 即在普通电镀镍镀液中加入 SiC 的微粒, 通过控制工艺条件, 达到金属镍和 SiC 微粒共沉积的目的。湖南大学的黄辉等研制了在瓦特型镀镍液中加入 SiC 微粒来镀制 Ni-SiC 复合镀层的工艺过程, 并对表面活性剂在 Ni-SiC 复合镀层中的作用及机理进行了研究。对基材为普通冷轧钢板和不锈钢薄片 (1mm × 40mm × 70mm) 进行施镀时, 镀液基本组成及工艺条件如下。

组分		组分	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	250 ~ 280g/L	SiC (2.5μm)	80 ~ 120g/L
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 ~ 60g/L	润湿剂	0.05 ~ 0.15g/L
H ₃ BO ₃	35g/L	表面活性剂	适量

工艺条件：

Dk	2.5A/dm ²	搅拌方式	搅 60s ,停 60s
温度	35 ~ 45℃	搅拌速度	1000r/min
pH 值	3.5 ~ 4.5		

在一定的镀液组成及工艺条件下,向镀液体系中加入聚氧乙烯型非离子表面活性剂,此时分散的 SiC 微粒与基质金属镍几乎不共析,而且镀层表现形貌不均匀,这说明非离子表面活性剂无助于 Ni/SiC 共沉积。Trajectory 认为能促进共沉积的各种表面活性剂在微粒及电极表面吸附后,微粒和电极表面是疏水性的,即表面活性剂的亲水基向着微粒和电极的表面,而疏水基远离微粒和电极的表面。这样在电极界面,分散微粒与水、有机分子的偶极矩为最小,从而有助于共沉积。而聚氧乙烯型非离子表面活性剂在微粒表面吸附是亲水基向着溶液,而疏水基向着微粒表面,故微粒是亲水的,在电极表面也是倾向于亲水部分留在溶液,憎水部分脱离溶液,其偶极矩排斥力为最大,所以非离子表面活性剂不易使微粒与基质金属发生共沉积。

在复合电镀液中加入季铵盐型阳离子表面活性剂,可促进 SiC 微粒与基质金属镍的共沉积,使镀层中 SiC 含量明显提高,硬度增大,耐磨性提高。阳离子表面活性剂的加入量及表面活性剂的种类都会影响 Ni-SiC 复合镀层的组成及性能。随阳离子表面活性剂用量增加,复合镀层中 SiC 微粒的含量也增加。对于选定的碳原子数为 12~18 的 4 种季铵盐型阳离子表面活性剂(简称 C₁₂SA、C₁₂SB、C₁₆S、C₁₈S)来说,C₁₆S 促进共沉积的能力最好,顺序为 C₁₆S > C₁₂SB > C₁₂SA > C₁₈S。这表明阳离子表面活性剂促进了基质金属与微粒的共沉积,是一类较好的共沉积促进剂。因为阳离子表面活性剂可使微粒在镀液中分散悬浮,并使微粒表面带正电荷,有利于阴极沉积。

在镀液体系中单独加入聚氧乙烯型非离子表面活性剂对 SiC 微粒和基质金属镍的共沉积无促进作用,但当非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂同时使用时,即在一定的镀液组成及工艺条件下,在含有 0.2g/L 聚氧乙烯型非离子表面活性剂的体系中加入不同的阳离子表面活性剂,复合镀层中 SiC 微粒含量随着阳离子表面活性剂浓度的增加而增加,而且与单独加入阳离子表面活性剂相比较,SiC 含量进一步提高,镀层硬度也相应提高,说明非离子表面活性剂与阳离子表面活性剂发生了协同作用,进一步促进了共沉积。在相同的实验条件下,加入不同表面活性剂所得复合镀层的磨损实验结果如表 10-9-26。

表 10-9-26 不同表面活性剂存在下所得 Ni-SiC 复合镀层在同一条件下的磨损量

表面活性剂种类	用量/(g/L)	Ni-SiC 复合镀层磨损量/mg
C ₁₂ SA	0.12	4.7
C ₁₂ SA	0.12	2.0
NS	0.20	
C ₁₂ SB	0.12	4.4
C ₁₂ SB	0.12	1.8
NS	0.20	
C ₁₆ S	0.12	2.4
C ₁₆ S	0.12	1.8
NS	0.20	
C ₁₈ S	0.12	5.0
C ₁₈ S	0.12	2.1
NS	0.20	

注 :C₁₂SA、C₁₂SB、C₁₆S 和 C₁₈S 均为季铵盐型阳离子表面活性剂 ;NS 为聚乙烯型非离子表面活性剂。纯镍镀层在相同条件下的磨损量为 12.5mg。

从表 10-9-26 中数据可知 ,刚离子型和非离子型表面活性剂的协同作用使镀层磨损量急剧减少 ,而且不同阳离子表面活性剂对镀层磨损量影响差别不大 ,均在 1.8 ~ 2.2mg 内。可见非离子表面活性剂是决定复合镀层耐磨性能好坏的关键。虽然非离子表面活性剂无助于共沉积 ,但其是一种较好的乳化剂 ,一方面它能够提高微粒在镀液中的悬浮时间 ,另一方面还可以除去 SiC 微粒表面的残余有机物质 ,增加微粒与基质金属的结合力 ,从而提高镀层的性能。

对阴极极化曲线分析表明 ,不加 SiC 微粒和表面活性剂的基础镀液的极化作用小 ,而加入 100g/L 的 SiC 微粒的镀液的极化作用增加 ,这可能是 SiC 微粒空间位阻大 ,导致 Ni²⁺ 沉积速度减慢。当在基础镀液中添加非离子表面活性剂后 ,极化程度加剧 ,这说明非离子表面活性剂对沉积速度有抑制作用。当在基础镀液中加入 100g/L 的 SiC 微粒和不同种类的阳离子表面活性剂时 ,镀液阴极极化曲线负移 ,但不同的阳离子表面活性剂负移程度差别较大。按极化阻力增加程度由小到大顺序排列为 :C₁₆S < C₁₂SB < C₁₂SA < C₁₈S。而阳离子表面活性剂促进共沉积作用顺序为 :C₁₆S > C₁₂SB > C₁₂SA > C₁₈S。两者比较说明 ,能够明显促进共沉积的阳离子表面活性剂 C₁₆S 对复合镀液的阴极极化曲线负移最小。可见金属离子和微粒的共沉积程度和表面活性剂对沉积速度的抑制作用有关。只有当表面活性剂对沉积速度抑制作用较小 ,即阴极极化曲线的极化阻力较小 ,且与含

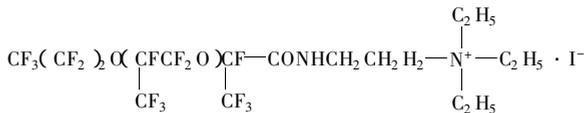
有 SiC 微粒的基础镀液的极化程度相当时,复合镀层中 SiC 微粒的含量最高。

(二) Ni/PTFE 复合电镀

PTFE(聚四氟乙烯)俗称“塑料王”,具有优良的物理化学性能。以 PTFE 为分散相与金属形成的复合材料近年来受到国内外的普遍关注。用电沉积法制取 Ni/PTFE 复合镀膜在国外已得到工业化的应用,但其镀液的配制均采用自制的药品。国内这一方面的研究也已取得初步结果,但相距工业化应用还有一定距离。表面活性剂在 Ni/PTFE 复合电镀液中具有不可替代的作用。

在复合电镀液中添加表面活性剂对复合镀层的性质有较大的影响。由于表面活性剂性质和浓度的不同,在阴极上沉积的复合镀层可能是紧密结晶或者是海绵状或粉末状结晶。研究表明,十二烷基硫酸钠含量为 0.4g/L 以及阳离子表面活性剂含量为 1.5mg/L 左右时,镀层质量较好。当阳离子表面活性剂含量增大时,会造成镀层表面质量恶化和剥落。当阳离子表面活性剂含量太低,则起不到润湿 PTFE 微粒的作用,PTFE 微粒的沉积量将很少。因此,应严格控制表面活性剂的添加量。

在瓦特电镀液中加入 PTFE 粉末或 PTFE 乳液,进行复合电镀,需选择合适的表面活性剂,单纯聚四氟乙烯粉末憎水性极强,实验发现 FC 型表面活性剂能较好地使其乳化,但效果尚不理想。主要原因是 PTFE 粉末太细,易絮凝和聚沉。国产的 PTFE 乳液直接加入电镀液中,其分散性虽较好,但在复合镀层中沉积量很低。国产 PTFE 乳液用 FC-4(结构如下)表面活性剂改性后,再加入瓦特电镀液中,分散效果及镀层中 PTFE 沉积量均很理想,但由于瓦特液中未加入润湿剂,镀层易产生针孔、漏镀、脱皮等缺陷。如加入阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠,它具有很好的润湿表面作用,便能消除镀层缺陷,但其缺点是影响了 PTFE 在复合镀层中的沉积量,主要原因是阴离子表面活性剂对 PTFE 荷电状态产生影响。若加入阳离子表面活性剂烷基三甲基氯化铵,可解决 PTFE 粒子荷电状态问题,但其润湿性不好,对镀层质量改善不大。采用非离子表面活性剂 OP-10,它既有润湿阴极作用,又对 PTFE 荷电状态没有影响,所以在瓦特镀液中加入 PTFE 乳液、FC-4 及 OP-10,可得到均匀的复合镀层,且镀层中 PTFE 含量较高。



FC-4

在上述加有 PTFE 乳液、FC-4 及 OP-10 的瓦特镀液中,表面活性剂 FC-4 的含量对镀层质量也有较大影响。不加 FC-4 时,PTFE 很难沉积。FC-4 添加量很少时,PTFE 沉积量相应也很少,镀层耐磨性也差。随 FC-4 加入量增加,镀层中 PTFE 含量

也相应提高,但当加入到一定值时,镀层中 PTFE 含量又稍有降低。当 FC-4 的加入量为 1.0g/L 时,镀层中 PTFE 的含量出现峰值(10.18%),此时镀层外观也很均匀,这一结果表明,FC-4 在一定添加浓度范围内是促进 PTFE 沉积的。这与 FC-4 改变 PTFE 荷电状态,促进 ζ 电位变正有关。FC-4 在乳液中浓度越高,PTFE 粒子表面电位越正,在电场作用下,电泳迁移越快,沉积量也就越高,相应摩擦系数变得越低。当 FC-4 浓度高于这一浓度范围时,PTFE 粒子表面 FC-4 吸附量将达到饱和,可能形成表面胶团, ζ 电位变化不大,因此电泳效应随 FC-4 浓度增加变化不大。但当 FC-4 浓度超过临界胶束浓度 cmc 时,便同时会在电极表面发生吸附,使电极表面活性面积变小,等效电流密度增大,也因此使得 PTFE 含量随 FC4 用量增加而稍有减少。当 FC-4 浓度很高时,其在电极表面吸附量也相应很高,若形成胶团,便会严重影响电极过程,使该过程由电化学步骤控制转化成液相浓度控制。若镀液流动性不好,达到完全浓度差极化时,镀层将出现烧焦、脱皮现象。

(三) Zn/SiO₂ 复合电镀

锌基复合电镀层是继合金镀之后国际上广为重视的研究课题,目前集中在 Zn/Al、Zn/SiO₂ 等方面。Zn/SiO₂ 复合镀层中 SiO₂ 含量的提高,可改善镀层表面结构,增加表面粗糙度,从而改善镀层的着漆性能,提高镀层整体的耐蚀性。

表面活性剂对高速 Zn/SiO₂ 复合镀层中 SiO₂ 含量、镀层形貌、组织结构等都有很大影响。高速 Zn/SiO₂ 复合电镀的配方及工艺条件如下。

组分		组分
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	250g/L	DTAB
Na ₂ SO ₄	120g/L	POELA
SiO ₂ (18nm)	25g/L	

注:DTAB 为十六烷基三甲基溴化铵,用量为 1×10^{-6} mol/L、 5×10^{-6} mol/L、 1×10^{-5} mol/L、 5×10^{-5} mol/L、 1×10^{-4} mol/L;POELA 为聚环氧乙烷十二烷基胺,用量为 1×10^{-4} mol/L、 5×10^{-4} mol/L、 1×10^{-3} mol/L、 5×10^{-3} mol/L。

工艺条件:

温度	40℃	阴极电流密度	40A/dm ²
pH 值	2.0	流速	1.6m/s

在复合镀液中加入不同浓度的阳离子型表面活性剂 DTAB,可得到不同 SiO₂ 含量的复合镀层。由于 SiO₂ 微粒在复合镀液中带有微弱的负电性,阳离子型表面活性剂 DTAB 可大量吸附于 SiO₂ 胶态分子表面,使 SiO₂ 分子的表面自由能降低,且经多层吸附使其带

正电荷,并形成一层保护膜,从而避免了 SiO_2 微粒结合成块,有利于 SiO_2 与金属离子 Zn^{2+} 在阴极上共沉积。开始时随DTAB的加入量的增加,复合镀层中 SiO_2 含量逐渐增大,直到加入量为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, SiO_2 复合量达到最大值(3.38%),比未加入表面活性剂DTAB时复合量提高近一倍。当DTAB加入量继续增大时,DTAB本身也会在阴极上发生大量吸附,从而排斥了 SiO_2 的吸附。此外,阳离子表面活性剂DTAB的加入浓度过大时,镀液中会产生大量的泡沫,泡沫的存在加大了阴极附近界面液体的阻抗,使阴极电流密度不够稳定,从而影响到基质金属与无机微粒的共沉积,而且这些泡沫的存在还对吸附在阴极表面的 SiO_2 微粒产生冲刷作用,最终导致 SiO_2 在复合镀层中含量下降。

向镀液加入非离子表面活性剂POELA,可提高复合镀层中 SiO_2 复合量,且复合量随POELA浓度的增大而增大。不过在POELA加入量不足时,反而会导致 SiO_2 复合量的降低。POELA是一种聚氧乙烯基胺型的非离子表面活性剂,因存在有机胺结构,故可溶于低pH值的酸性镀液中。它同时具有非离子型和阳离子型表面活性剂的一些特性,在溶液中基本不起泡沫。

镀液中阳离子表面活性剂DTAB和非离子表面活性剂POELA的引入,可以使 Zn/SiO_2 复合镀层的表面凹凸形貌更加明显。DTAB的加入使原来叶片状的 Zn/SiO_2 晶粒逐渐过渡为“碗状”的晶粒,这种“碗状”形貌加大了表面的凹凸性;POELA的加入并未使 Zn/SiO_2 的叶片状晶粒形状发生改变,而是使其本来水平方向排布的晶粒垂直于镀层表面分布,从而使其凹凸性明显提高。

表面活性剂对 Zn/SiO_2 复合镀层的组织结构也有影响。纯锌镀层具有(002)方向的择优取向,而 Zn/SiO_2 复合镀层具有(103)方向的择优取向,而(002)方向的衍射峰很弱。DTAB的加入使得 Zn/SiO_2 复合镀层的择优取向变为(101)晶面;POELA加入后, Zn/SiO_2 复合镀层仍以(103)方向为择优取向,但其在(002)晶面方向也有较强的衍射峰。

(四) $\text{Zn}-\text{Co}/\text{TiO}_2$ 复合电镀

在 $\text{Zn}-\text{Co}$ 合金镀液中加入平均粒径为 $0.53\mu\text{m}$ 的化学纯 TiO_2 粉,可获得 $(\text{Zn}-\text{Co})/\text{TiO}_2$ 复合镀层,复合镀层中 Co 含量为0.6%~1.0%(质量分数), TiO_2 含量为0.8%~1.3%(质量分数)。 $(\text{Zn}-\text{Co})/\text{TiO}_2$ 复合镀层的耐蚀性优于纯 Zn 镀层和 Zn/Co 合金镀层。 $[\text{Zn}-\text{Co}(0.65\%)]/\text{TiO}_2(1.27\% \text{ 质量分数})$ 复合镀层的耐蚀能力大约为 $\text{Zn}/\text{Co}(0.58\% \sim 0.77\% \text{ 质量分数})$ 合金镀层的2倍左右,为纯锌镀层的5倍左右。 $(\text{Zn}-\text{Co})/\text{TiO}_2$ 复合电镀的镀液组成及工艺条件如下。

组分	组分	组分	组分
氧化锌	70 ~ 100g/L	硼酸	20 ~ 30g/L
氯化钴	30 ~ 40g/L	添加剂 ZY	40 ~ 60mL/L
TiO ₂	30 ~ 50g/L	阳离子表面	0.01 ~ 0.03 g/L
氯化钾	160 ~ 200g/L	活性剂	

注 添加剂 ZY 是一种组合添加剂,主要是含有非离子型表面活性剂的磺化产物、芳香族羧酸盐、芳香酮类及抑氢剂。工艺条件:

温度	20 ~ 40℃	电流密度	1 ~ 4 A/dm ²
搅拌方式和速率	叶片搅拌 800 ~ 1200r/min	pH 值	4.5 ~ 5.0

在上述复合镀液中,随着添加剂 ZY 用量的增加,复合镀层中 Co 及 TiO₂ 含量均表现为先是略有升高,然后下降。当添加剂 ZY 浓度较低时,添加剂 ZY 主要是抑制锌的放电,同时其辅助光亮剂中的润湿剂可以帮助分散 TiO₂ 颗粒,从而使复合镀层中 Co 及 TiO₂ 含量升高;当添加剂 ZY 浓度较高时,添加剂 ZY 中的抑氢剂开始较严重地阻碍钴的放电,而添加剂 ZY 大量吸附在阴极表面上,也阻碍了 TiO₂ 颗粒在阴极表面上的停留,使得复合镀层中 Co 及 TiO₂ 含量下降。

另外,复合镀液中还加入了少量阳离子表面活性剂,它对复合镀层的组成也有较大的影响。而且复合镀层中 Co 含量和 TiO₂ 含量随阳离子表面活性剂用量变化而变化的趋势并不一样。复合镀层中 Co 含量随着阳离子表面活性剂用量增加逐渐减少;而复合镀层中 TiO₂ 含量随着阳离子表面活性剂用量增加先是迅速上升,然后下降,最后趋向平稳。由于阳离子表面活性剂能够大量吸附在 TiO₂ 微粒表面,使 TiO₂ 微粒的表面自由能降低,且经多层吸附使其表面带正电荷,并形成一层保护膜,从而避免了 TiO₂ 微粒结合成块,有利于 TiO₂ 微粒与锌及钴共沉积。因此复合镀层中 TiO₂ 含量随阳离子表面活性剂用量增大而增大,直至阳离子表面活性剂用量达到 0.03g/L 时,复合镀层中 TiO₂ 含量达到 1.37%(质量分数),比未加阳离子表面活性剂时含量提高了近 4 倍;当阳离子表面活性剂用量继续增大时,阳离子表面活性剂本身也会在阴极发生大量吸附,从而排斥了 TiO₂ 微粒在阴极的吸附。镀层中钴含量随阳离子表面活性剂用量增加而下降的规律可能是由于不仅阳离子表面活性剂本身会抑制钴在阴极的放电,而且阳离子表面活性剂与钴离子会在 TiO₂ 微粒上竞争吸附,从而导致镀层中钴含量下降。

(五)表面活性剂在其他复合电镀体系中的应用

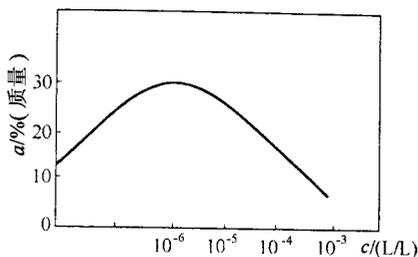
Ni-P/石墨复合镀层具有耐磨性和自润滑性,是一种优良的耐磨干态润滑复合镀

层,可用于机械的滑动部件、模具等方面。国内外已有关于(Ni-P)/石墨复合电镀的文献报道。在(Ni-P)/石墨复合电镀液中表面活性剂是不可缺少的组分,其主要作用是分散润湿石墨颗粒。在Ni-P复合电镀液(镀液基础液配方如表10-9-27)中加入石墨(粒径约 $5\mu\text{m}$)将得到Ni-P/石墨复合镀层。镀液中石墨含量为 16g/L ,温度为 55°C ,电流密度为 1.25A/dm^2 。石墨加入镀液前必须用适量表面活性剂进行润湿,才能保证石墨微粒均匀分散悬浮在镀液中。实验发现阳离子型表面活性剂如十六烷基三甲基溴化铵的效果较好,而其他阴离子和非离子型表面活性剂则效果不好。

表 10-9-27 Ni-P 复合电镀基础液配方

组成/(g/L)	配 方
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45
H_3BO_3	30
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4

在镀制 Sn/Ni/ ZrO_2 复合镀层时,在镀液中加入表面活性剂三乙醇胺, ZrO_2 微粒复合量 a (质量分数)随三乙醇胺的加入量 c 变化很大。开始时,随 c 的增大复合量 a 增大,当 c 为 10^{-6}L/L 时,复合量 a 出现峰值约 30%(质量)。之后 c 继续增大,复合量 a 反而下降。三乙醇胺具有亲水性,有乳化和起泡作用,可改善 ZrO_2 亲水性,致使其在镀液中均匀分散。由于 ZrO_2 在复命镀液中荷正电荷,加入三乙醇胺,使微粒 ZrO_2 荷电量增加,向阴极迁移更快,所以 a 增大。但三乙醇胺表面活性剂亦可在阴极吸附,对荷正电的 ZrO_2 微粒会产生排斥作用。所以在 $a-c$ 曲线上出现峰值(见图 10-9-2)。加入阳离子表面活性剂十六烷基溴化铵,得到的 $a-c$ 曲线上也有峰值,但这种阳离子表面活性剂分散作用差,有时会引起絮凝。

图 10-9-2 三乙醇胺加入量 c 对 ZrO_2 复合量 a 的影响

(1.5A/dm^2 , $\text{pH} = 8 \sim 8.5$, 45°C , ZrO_2 50g/L)

在镀液中加入阴离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠,当其浓度较低时,对 ZrO_2 荷电性改变不大,另外阴极也会吸附表面活性剂,改变电极电位,使其电极电位更负,造成过电位变小,从而有利于微粒在镀层上被覆盖,所以 $a-c$ 曲线开始阶段呈上升趋势。但随着表面活性剂加入量的增大, $a-c$ 曲线上也有峰值出现。这是因为表面活性剂浓度增大,易被 ZrO_2 微粒吸附,致使其荷电变为负电性,阴极将排斥微粒,故 a 下降。两性表面活性剂十二烷基甜菜碱和十八烷基甜菜碱会使 $Sn/Ni/ZrO_2$ 复合镀层的硬度下降:

在 Ni/Al_2O_3 复合电镀液体系中,不论加入阳离子(如十六烷基三甲基溴化铵)或阴离子表面活性剂(如十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠),镀层中 Al_2O_3 的复合量都变化不大。因为阳离子和阴离子表面活性剂基本上不被 Al_2O_3 微粒吸附,所以电泳速度变化不大,对 Al_2O_3 微粒复合量 a 也不起作用。

在 Ni/Y_2O_3 复合电镀液中, Y_2O_3 微粒荷正电,所以加入阴离子表面活性剂将使复合量 a 降低,所以不宜采用阴离子型表面活性剂。阳离子表面活性剂可使 Y_2O_3 复合量 a 增大近 3 倍。表面活性剂对 Y_2O_3 微粒的电泳速度及复合量的影响见表 10-9-28。

表 10-9-28 表面活性剂对 Y_2O_3 微粒的电泳速度及复合量的影响

表面活性剂	电泳速度($\mu\text{m/s}$)	复合量 $a/\%$
空白	0.8	3.0
十六烷基三甲基溴化铵	2.5	10.0
十二烷基磺酸钠	≈ 0	≈ 0

注:电镀条件为层流搅拌,温度为 35°C , $\text{pH}=4.5$,表面活性剂浓度 0.01g/L ,端电压 0.2V 。

在 Zn/Al 复合电镀液中,铝微粒显正电性,加入阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵后,可使 Al 微粒复合量增大。在复合电镀液中加入阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠, Al 微粒的复合量也增大。不同条件下, Al 微粒的复合量见表 10-9-29,研究发现在此体系中阳离子和阴离子表面活性剂对 Al 微粒复合量的影响基本等效。

表 10-9-29 表面活性剂对 Al 微粒复合量的影响

名称	复合量 $a/\%$	Al 微粒含量(g/L)
十六烷基三甲基溴化铵	0.4	10
十二烷基磺酸钠	0.4~0.5	10
空白	0.1	10

注:电镀工艺条件为电流密度 $6\sim 7\text{A/dm}^2$, $\text{pH}=3.0\sim 5.0$,温度为 40°C ,轴流搅拌,十六烷基三甲基溴化铵浓度为 $5.0\times 10^{-5}\text{mol/L}$,十二烷基磺酸钠浓度为 0.01g/L 。

第十一篇

电刷镀新工艺、新技术

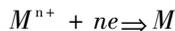
第一章 概 论

第一节 电刷镀技术的基本原理

电刷镀技术是电镀技术的新发展,是表面工程技术的重要组成部分,是国家“六五”到“九五”计划期间,连续列为国家级重点推广的新技术项目。电刷镀技术的显著特点是设备轻便、工艺灵活、镀积速度快、镀层种类多、镀层结合强度高、适应范围广、对环境污染小、省水省电等,是机械零件修复和强化的有力手段,尤其适用于大型机械零件的不解体现场修理或野外抢修。

电刷镀的基本原理如图 11-1-1 所示。可以看出,电刷镀技术采用一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,电源的负极接工件,作为刷镀时的阴极。镀笔通常采用高纯细石墨块作阳极材料,石墨块外面包裹上棉花和耐磨的漆棉套。刷镀时使浸满镀液的镀笔以一定的相对运动速度在工件表面上移动,并保持适当的压力。在镀笔与工件接触的部位,镀液中的金属离子在电场力的作用下扩散到工件表面,并在工件表面获得电子被还原成金属原子,这些金属原子在工件表面沉积结晶,形成镀层。随着刷镀时间的增长,镀层逐渐增厚。

电刷镀技术的基本原理可以用下式表示



式中 M^{n+} ——金属正离子;

n ——该金属的化合价数;

e —— 电子；

M —— 金属原子。

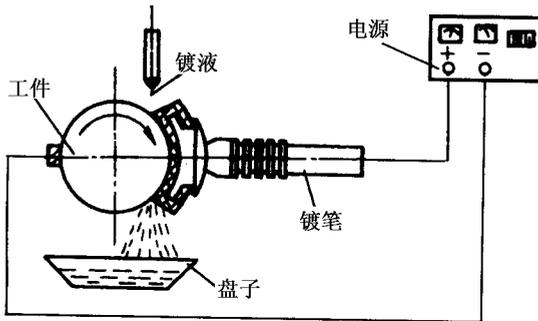


图 11-1-1 电刷镀基本原理示意图

第二节 电刷镀技术的特点

电刷镀技术的原理与槽镀相同,但它却有着区别于槽镀的许多特点。正是这些特点带来了电刷镀技术的一系列优点,其主要特点如下:

一、设备特点

电刷镀设备简单,体积小、重量轻,多为便携式或可移动式,便于现场使用或进行野外抢修。

电刷镀不需要镀槽,也不需要挂具,与槽镀相比较,设备数量大大减少,因而对场地设施的要求大大降低。

一套设备可以完成多个镀种的刷镀。

镀笔(阳极)材料主要采用高纯细石墨,是不溶性阳极。石墨的形状可根据需要制成各种样式,以适应被镀工件表面形状为宜。刷镀某些镀液时,也可以采用金属材料作阳极。

电刷镀设备的用电量、用水量比槽镀少得多,可以节约能源、资源。

二、镀液特点

电刷镀溶液大多数是金属有机络合物水溶液,络合物一般在水中溶解度大,并且稳

定性好。因而镀液中金属离子含量通常比槽镀高几倍到几十倍。

不同镀液有不同的颜色,透明清晰,没有浑浊或沉淀现象,便于鉴别。

镀液性能稳定,使用范围较宽,在使用过程中不必调整金属离子浓度。

不燃、不爆、无毒性,大多数镀液接近中性,腐蚀性小,因而具有安全可靠,便于运输和储存等优点。除金、银等个别镀液外均不采用有毒的络合剂和添加剂。现已研制出无氰金镀液。

镀液固化技术和固体制剂的研制成功,更便于镀液的运输、保管。

三、工艺特点

电刷镀区别于电镀(槽镀)的最大工艺特点是镀笔与工件必须保持一定的相对运动速度。由于镀笔与工件有相对运动,散热条件好,在使用大电流密度刷镀时,不易使工件产生过热现象。其镀层的形成是一个断续结晶过程,镀液中的金属离子只是在镀笔与工件接触部位放电还原结晶。镀笔的移动限制了晶粒的长大和排列,因而镀层中存在大量的超细晶粒和高密度的位错,这是镀层强化的重要原因。

镀液能随镀笔及时供送到工件表面,大大缩短了金属离子扩散过程,不易产生金属离子贫乏现象。加上镀液中金属离子含量很高,允许使用比槽镀大得多的电流密度,因而镀层的沉积速度快。

使用手工操作,方便灵活,尤其对于复杂型面,凡是镀笔能触及到的地方均可镀上。非常适用于大设备的不解现场修理。

第二章 电刷镀设备

第一节 电刷镀电源应具备的主要性能

1. 电刷镀电源(以下简称电源)应具有直流平外特性。即随着负载电流的增大,电源输出电压应下降很少。
2. 电源的输出电压应为能无级调节。电压调节范围 $0 \sim 30\text{V}$,最高不超过 40V 。
3. 电源应带有安培小时计或镀层厚度计,以显示电镀零件所消耗的电量或零件镀层厚度,保证镀层质量。
4. 电源应设有正负极转换装置,以满足电镀、活化、电净等不同工艺的要求。
5. 电源应设有过载保护装置,当负载电流超过额定电流的 $5\% \sim 10\%$ 或正负极短路时,应能快速切断主电路,以保护电源和被电镀零件不受损坏。
6. 为适应现场修理或野外修理的需要,电源应体积小,重量轻,工作可靠,计量精度高,操作简单,维修方便。

第二节 电源的工作原理和控制过程

作者研制的 ZKD-1 系列普通型电源设备如图 11-2-1 所示。可以看出,电源由强电输出、安培小时计和过载保护三部分组成。强电输出部分的作用是把 220V 的交流电转换为 0~30V 的连续可调的脉动直流电。安培小时计的作用是记录电刷镀过程中所消耗的电量,从而控制镀层的厚度。过载保护部分的作用是刷镀电流过载一旦超载时,能迅速切断主电路,以保护设备和工件不受损坏。下面结合电源的控制,对其主要工作原理进行简要的介绍:

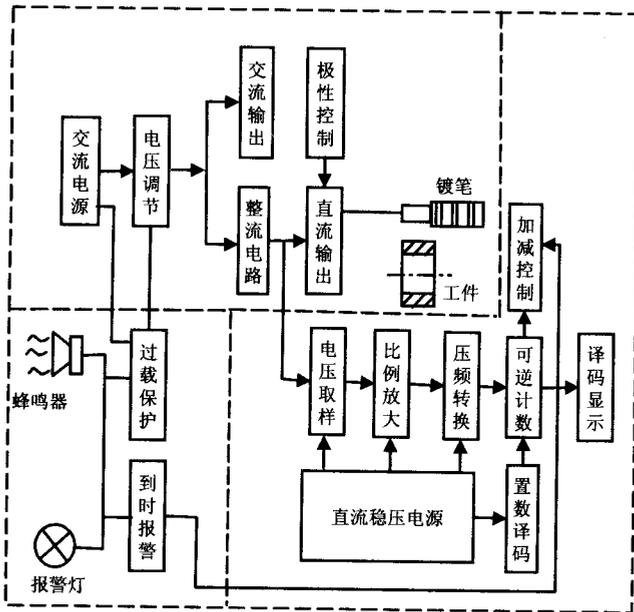


图 11-2-1 电源设备组成方框图

一、强电输出电路

图 11-2-2 示出了电刷镀电源的强电输出电路图。可以看出,它主要由电压调节器、整流电路和输出极性控制等部分组成。

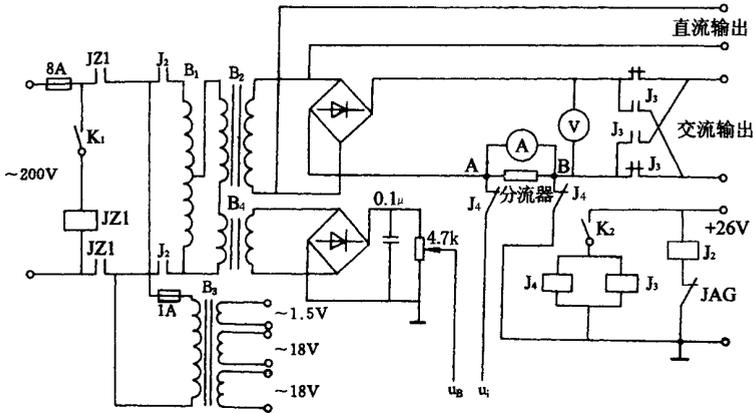


图 11-2-2 强电输出电路原理

B_1 —调节器 B_2 —主变压器 B_3 —控制变压器 B_4 —交流互感器

JZ_1 —交流接触器 J_2 、 J_3 、 J_4 —继电器 K_1 —电源开关 K_2 —极性控制开关

二、安培小时计

安培小时计的作用是计量电刷镀过程中所消耗的电量。来间接计量刷镀层的厚度。由法拉第电解定律可推导出下式：

$$Q = kSd$$

式中 Q ——镀积过程中消耗的电量($A \cdot h$)；

S ——欲镀表面的面积(dm^2)；

d ——金属镀层的厚度(μm)；

k ——耗电系数。

耗电系数 k 是电刷镀的技术中的专用名词,其实质包含了电化当量、电镀时间和镀积效率,其物理意义是在平方分米的面积上,均匀获得 1 微米厚的电刷镀镀层所需要消耗的电量。耗电系数 k 值通常由镀液生产厂家提供,但实际生产中,常由生产者在镀重要零件前,进行实验,运用上式反算出来。

由上式可以看出,镀层厚度与电量成正比,通过控制电量就可掌握镀层的大致厚度,从而减少操作中的测量次数,保证镀层质量,这就是电刷镀电源中配备安培小时计的意义。

设计安培小时计时,理论上电量可以由下式计算,即

$$Q = \int_0^m idt$$

但实际上难于直接求出 Q ,可设想让电流向一个容量为 C 的电容器充电。每当电容器上充电电压达到 V_c 时 ,电容器上的电荷就立即释放掉 ,重新开始下一次的充电 ,则可以用下式计算出总电量。

$$Q = n V_c C$$

式中 n ——冲放电总次数 ;

V_c ——充电电压 ;

C ——充电电容器。

由于 V_c 和 C 是定值 因此 ,只要知道 n ,即可求出电刷镀所消耗的电量。根据这一原理 ,采用电流取样 ,比例放大 ,再经压频转换电路来实现。若在压频转换电路后面加一计数器及其显示电路 ,即可记录并显示电路的总冲放电次数。

三、到时报警及过载保护电路

在电刷镀过程中 ,有时由于阳极包套磨破或操作不慎会造成阴极与阳极直接接触短路 ,使电路过流超载。这时到时报警及过载保护电路便会迅速切断主电路电源 ,从而保护操作人员的安全 ,图 11-2-3 给出了到时报警及过载保护电路图。直流稳定电源为全机的线性集成电路器件 ,数字集成电路器件 ,半导体分立元件及继电器、蜂鸣器等提供可靠的直流电 ,其直流稳定电源电路图如图 11-2-4 所示。ZKD-1 型全机电路见图 11-2-5。

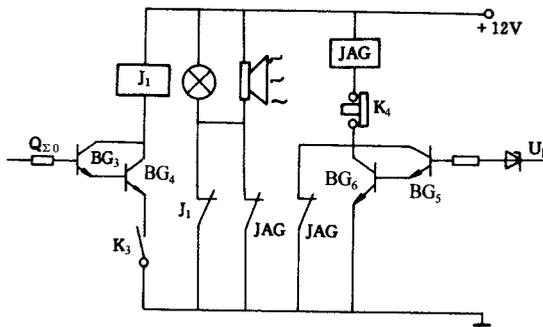


图 11-2-3 到时报警及过载保护电路

BG_3 、 BG_4 、 BG_5 、 BG_6 —复合三极管 ; J_1 、 J_2 、 J_3 —继电器 ;

K_3 、 K_4 —报警开关 ; W_1 —电位计

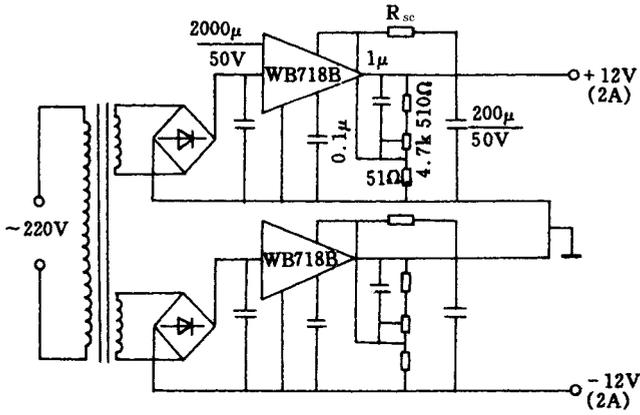


图 11-2-4 直流稳定电源

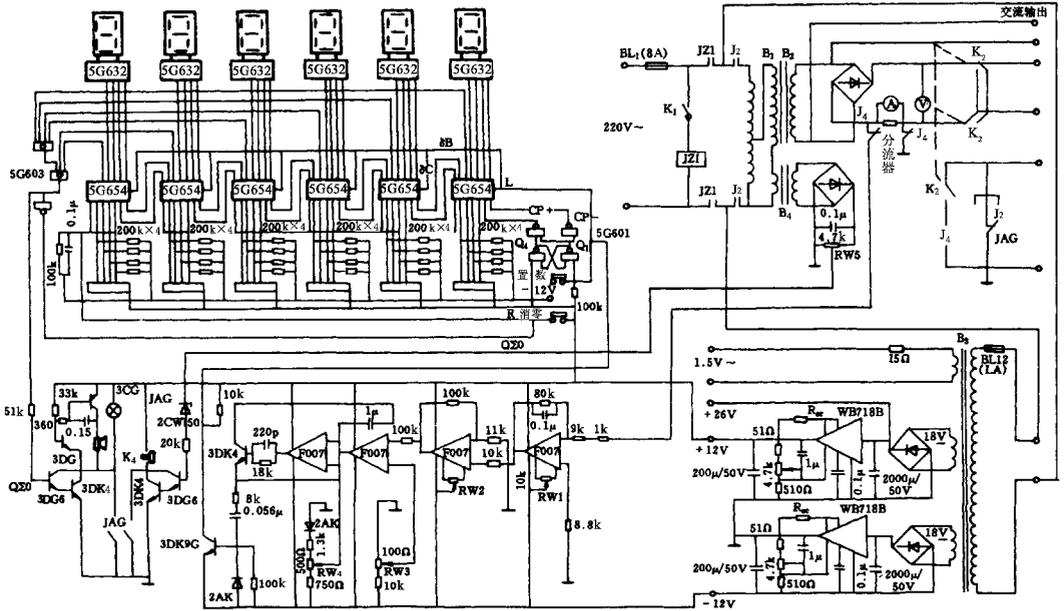


图 11-2-5 全机电路原理图

第三章 电刷镀溶液

第一节 电刷镀溶液的分类和特点

一、电刷镀溶液的分类

电刷镀技术中使用的电刷镀溶液品种繁多,几乎包罗了所有能用于电镀的金属,而且还在不断发展。目前国内常用的电刷镀溶液品种如表 11-3-1 所示。

表 11-3-1 电刷镀溶液的分类

类别	系 列	品 种
表面处理溶液	电净液	0号,1号
	活化液	1~8号,铬活化液,银汞活化液
单金属镀液	铬系列	中性铬、酸性铬
	铁系列	半光亮碱性铁、半光亮中性铁、酸性铁
	钴系列	碱性钴、半光亮中性钴、酸性钴
	镍系列	特殊镍、快速镍、半光亮镍、致密镍、酸性镍、中性镍、碱性镍、低应力镍、高温镍、高堆积镍、轴镍、黑镍
	铜系列	高速铜、半光亮铜、酸性铜、碱铜、高堆积铜、轴承铜

类别	系 列	品 种
单金属镀液	锌系列	碱性锌、酸性锌
	银系列	低氢银、中性银、厚银
	镉系列	低氢脆镉、碱性镉、酸性镉、弱酸镉
	锡系列	碱性锡、酸性锡、中性锡
	金系列	中性金、金 518、金 529
	铅系列	碱性铅、酸性铅、合金铅
	其它	碱性铟、砷、锑、镓、铊、铋
合金镀液	二元合金	镍钴、镍钨、镍钨 D、镍铁、镍磷、钴钨、钴钼、锡锌、锡铟、锡锑、铅锡、金锑、金钴、金镍
	三元合金	镍铁钴、镍铁钨、镍钴磷、镍铅锑
钝化液		锌钝化液、镉钝化液
退镀液		镍、铜、锌、镉、铜镍铬、钴铁、铅锡

二、电刷镀溶液的特点

1. 金属离子含量高。电刷镀溶液的金属离子含量比一般槽镀溶液金属离子高 2 ~ 5 倍,这就为使用大电流密度和快速沉积镀层提供了条件。

2. 大多数是金属络合物的水溶液。金属络合物在水中有相当大的溶解度,并且有极好的稳定性。

金属离子的水溶液大都呈特有的颜色,而且颜色与金属离子的价态、络合物的结构有关。如 2 价镍呈绿色,2 价铁呈浅绿色,3 价铁呈棕黄色。

3. 性能稳定,工作范围宽。在较宽的电流密度和温度范围内使用,金属离子浓度和 pH 值无明显变化。

4. 不燃、不爆、无毒性,腐蚀性小,便于运输和使用。

5. 添加剂有多种作用。在金属镀液中加入不同的添加剂可以分别起到细化晶粒、减小内应力,提高浸润性等作用。

第二节 常用预处理溶液

对工件表面进行预处理,是电刷镀的必不可少的必要工序,预处理质量的好坏,直接影响镀层与工件基体结合强度。预处理主要指电净处理和活化处理。

一、电净溶液

电净的实质是对工件表面进行电化学除油,电净时,采用阴极除油,即把工件接电源负极,镀笔接电源正极,利用工件表面(阴极)析出的大量氢气把油膜撕裂,同时由于电净溶液对油的乳化和皂化作用,以及镀笔对工件表面的擦拭作用,可达到良好的除油效果。这种方法除油速度快、效果好,但对氢气敏感的材料不宜采用。

为避免材料的氢脆,可采用阳极除油,即把工件接电源正极,镀笔接电源负极。利用工件表面析出的氧气撕裂油膜。由于阳极除油时氧气的析出量比阴极除油时氢气的析出量少1倍,所以阳极除油速度相对较慢。同时,由于阳极除油对工件表面金属有刻蚀作用,所以阳极除油不适宜有色金属。

为了达到更好的除油效果,还可采用阴极除油与阳极除油交替进行的联合除油。

目前国内常见的电净液的配方及使用条件如表 11-3-2 所示

表 11-3-2 常见电净液的组成和使用条件

		配方 1	配方 2	配方 3
组分(g/L)	氢氧化钠	25.0	25.0	13.0
	磷酸三钠	50.0	50.0	—
	碳酸钠	21.7	22.0	39.0
	氯化钠	2.4	2.5	—
	硅酸钠	—	—	0.15
	缓冲剂	—	0.1	—
	添加剂	微量	微量	微量
操作条件	pH 值	11~13	12~13	12~13
	工作电压/V	6~16	4~20	10~18
	阴阳极运动速度(m/min)	4~12	4~12	4~12

对铸铁材料表面进行电净时,可在电净液中加入 5~10mL 的水基清洗剂,效果会更

好。

二、活化溶液

活化的实质是对工件表面进行电解刻蚀和化学腐蚀。活化时,工件接电源正极,铅笔接电源负极,利用电化学刻蚀作用和化学腐蚀作用除去工件表面的锈蚀、氧化膜或疲劳层。

活化液分为强活化液和弱活化液,强活化液又有硫酸型活化液和盐酸型活化液。硫酸型活化液可用于各种金属,尤其是镍、铬、不锈钢、耐热合金。其作用比较温和,正、反极都可使用。盐酸型活化液比硫酸型活化液作用强烈,也适用于各种金属,主要是铸铁、碳钢、铅及其合金,只能反极性使用。柠檬酸型活化液属弱活化液,反极性使用,作用温和,有溶解石墨和碳化物的能力。因此,通常在钢铁零件强活化之后,再用柠檬酸活化液吸附出工件表面的碳黑,使工件显露银白色的新鲜表面,以利提高镀层与基体的结合强度如表 11-3-3 所示。通常有色金属仅用弱活化液活化后即可刷镀。

表 11-3-3 各种活化液的特点和用途

类型	名称	特点	用途	工艺条件
硫酸型	1号活化液	碱性 $pH = 11 \sim 13$ 无色、透明	去除金属表面的氧化膜,作用温和	正、反极性 6 ~ 20V
	4号活化液	酸性 $pH = 0.2 \sim 0.6$ 无色、透明	去除金属表面的氧化膜,作用强烈	正、反极性 6 ~ 20V
	5号活化液	酸性 $pH = 0.2 \sim 0.6$ 无色、透明	去除金属表面的氧化膜,尤其对钝化的铬镀层和铬钢,镍镀层及镍合金活化效果较好	正、反极性 6 ~ 15V
盐酸型	2号活化液	酸性 $pH = 0.2 \sim 0.6$ 无色、透明	去除金属表面的氧化膜,作用强烈	只能反极性 6 ~ 15V
柠檬酸型	3号活化液	弱酸性, $pH = 0.2 \sim 0.6$ 淡兰色	去除经 1 号或 2 号活化液活化后残留的石墨和碳化物。	只能反极性 6 ~ 15V
其它系列	6号活化液	酸性 $pH = 0.3 \sim 0.5$ 无色、透明	去除铜及铜合金表面的氧化物	只能反极性 5 ~ 15V
	7号活化液	酸性 $pH = 0.5 \sim 1$ 淡红色	去除铝及铝合金表面的氧化物	只能反极性 8 ~ 15V

第三节 常用电刷镀溶液

一、特殊镍镀液

(一)性能和用途

特殊镍溶液酸味。pH 值为 0.9~1.0。特殊镍溶液在 20℃时的密度 $\rho = 1.21\text{g/cm}^3$ 电导率 $G = 0.153\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 无闪点 无强烈腐蚀性。

特殊镍镀液可在不锈钢、铬、镍、钢、铁、合金钢、铸钢、铸铁、铜、铝以及其它高熔点金属基体表面获得结合良好的镀层,但沉积速度慢,所以一般用特殊镍镀液沉积过渡层,厚度 2~5 μm 。特殊镍镀层致密、孔隙率小、硬度高、耐磨性好,可作为防腐和耐磨镀层。

(二)特殊镍溶液的组成

特殊镍溶液主要由主盐、辅助盐和添加剂时组成。主盐主要是硫酸镍,其分子式为 $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 辅助盐主要是一些碱性金属或碱土金属的盐类,其主要作用是提高镀液的导电性能,改善溶液的分散能力,提高阴极极化作用。添加剂主要有络合剂、润湿剂、缓冲剂、增光剂和整平剂等。其主要是改善镀层的性能和形貌特征。表 11-3-4 给出了几种常见特殊镍溶液的组成成分。

表 11-3-4 几种常见特殊镍溶液的组成成分

组分/g/l	配方 1	配方 2	配方 3
硫酸镍($\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	396	330	330
氯化镍($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	15	—	—
盐酸(HCl)	21	—	—
羧酸(R-COOH)	69	30	30
柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	—	60	—
硼酸(H_3BO_3)	—	20	—
氨基乙酸	—	—	20
pH 值	0~0.3	0.8~1.0	0.8~1.0

(三) 工艺条件

耗电系数 $0.245 \text{ A} \cdot \text{h} / (\text{dm}^2 \cdot \mu\text{m})$

工作电压 $10 \sim 18 \text{ V}$

阴阳极相对运动速度 $v \sim 20 \text{ m/min}$,最佳值为 $10 \sim 15 \text{ m/min}$

安全厚度 :单一特殊镍镀层的厚度不能超过 $0.03 \sim 0.05 \text{ mm}$,超过该厚度镀层会出现开裂 ,影响镀层的各项性能指标。

二、快速镍镀液

(一) 性能和用途

快速镍镀液呈中性略偏碱性 $\text{pH} = 7.5 \sim 8$ 。镀液呈兰绿色 ,有氨水气味。 20°C 时的密度 $\rho = 1.72 \text{ g/cm}^3$,电导率 $G = 0.166 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,快速镍镀液是电刷镀技术中应用最广泛的镀液之一。镀层具有多孔倾向和良好的耐磨性 ,在钢、铁、铝、铜和不锈钢等金属表面都有较好的结合力。该镀液主要用于恢复尺寸和作耐磨层 ,是一种质优价廉的镀液。

(二) 快速镍溶液的组成

表 11-3-5 给出了几种常见快速特殊镍溶液的组成成分。

表 11-3-5 几种常见快速特殊镍溶液的组成成分

组分(g/L)	配方 1	配方 2	配方 3
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	254	250	265
羧酸胺盐	56	30	100
醋酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)	23	—	30
草酸铵($(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0.1	—	—
氨水(NH_3)	105	100	调 PH 值
pH 值	$0 \sim 7.5$	$7.2 \sim 7.5$	$7.2 \sim 7.5$

(三) 工艺条件

耗电系数 $0.113 \text{ A} \cdot \text{h} / (\text{dm}^2 \cdot \mu\text{m})$

工作电压 $8 \sim 20 \text{ V}$

阴阳极相对运动速度 $v \sim 35 \text{ m/min}$,最佳值为 $12 \sim 15 \text{ m/min}$

单一镀层安全厚度 : $\leq 0.20 \text{ mm}$

(四) 注意事项

工艺规范对快速镍镀液的使用性能有明显影响 ,如不适当地增大工作电压 ,在包裹

材料与石墨阳极的界面处会很快出现较多的阳极泥,影响石墨阳极的导电性,降低电效率。

三、铜镀液

(一)性能和用途

铜镀层呈粉红色,具有延展性好,机械加工性能好,易抛光等特点并且具有良好的导电性,因此,铜镀液是电刷镀中最常用的镀液之一,由于铜镀液镀积速度快,因此常用作快速恢复尺寸镀层,也常作为过渡镀层、钎焊层、导电层和防渗层、防渗氮层,也是很好的装饰镀层。

(二)铜镀液的组成

铜镀液酸性和碱性两大类。常见的品种有高速酸铜、酸性铜、碱铜、高堆积碱铜、半光亮铜和轴承铜等。表 11-3-6 给出了几种常见铜镀液的组成和基本性能。

表 11-3-6 几种常见铜镀液的组成和基本性能

类型	名称	配方		基本性能	工艺条件
		组分	量(g/L)		
	高速酸铜	甲基磺酸铜 调节剂	460 适量	深蓝色透明溶液, 比重 1.24 ~ 1.28, pH 值为 1.5 ~ 3.0	工作电压 $\delta \sim 16V$ 耗电系数 $\delta.073A \cdot h / (dm^2 \cdot \mu m)$ 阴阳极相对运动速度: 10 ~ 15m/min
酸性铜	酸性铜	铜盐 酸 辅助盐 添加剂 1 添加剂 2	225 ~ 230 112 ~ 113 15 ~ 25 适量 适量	蓝色透明溶液, 比重 1.22, pH 值 < 1.0	工作电压 $\delta \sim 10V$ 耗电系数 $\delta.135A \cdot h / (dm^2 \cdot \mu m)$ 阴阳极相对运动速度: 8 ~ 12m/min
	半光亮铜	铜盐 辅助盐 添加剂 1 添加剂 2 添加剂 3	240 ~ 250 40 ~ 65 0.2 0.1 0.01	蓝色透明溶液, 比重 1.18, pH 值 < 1.0 左右	工作电压 $\delta \sim 10V$ 耗电系数 $\delta.152A \cdot h / (dm^2 \cdot \mu m)$ 阴阳极相对运动速度: 10 ~ 14m/min
	轴承铜	铜盐 有机酸 胺 调节剂	148 ~ 158 190 ~ 200 ~ 75 适量	深蓝色透明溶液, 比重 1.18 ~ 1.21, pH 值为 6.5 左右	工作电压 $\delta \sim 10V$ 阴阳极相对运动速度 $\delta \sim 12m/min$

类型	名称	配方		基本性能	工艺条件
		组分	量(g/L)		
碱性铜	高堆积碱铜	甲基磺酸铜 络合剂 添加剂 调节剂	300 ~ 400 200 ~ 250 微量 适量	紫蓝色透明溶液， 比重 1.21 ,pH 值为 8.5 ~ 9.5	工作电压 8 ~ 14V 耗电系数 0.079A·h/(dm ² ·μm) 阴阳极相对 运动速度 6 ~ 12m/min
	碱铜	铜盐 络合剂 调节剂	240 ~ 250 100 ~ 200 适量	蓝紫色透明溶液， 比重 1.14 ,pH 值为 9.7 左右	工作电压 8 ~ 14V 耗电系数 0.079A·h/(dm ² ·μm) 阴阳极相对 运动速度 6 ~ 12m/min

四、镍—钨合金镀液

(一)基本性能和主要用途

镍—钨合金镀液为酸性溶液，pH = 1.4 ~ 2.4，呈深绿色，有轻度醋酸味。镍离子含量 80 ~ 85g/L。20℃时的密度 $\rho = 1.312\text{g/cm}^3$ ，电导率 $G = 0.085\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

在镍—钨合金镀液的基础上加入少量的硫酸钴及其它添加剂，组成镍—钨“D”镀液。它是酸性镀液，pH = 1.4 ~ 2.4，深绿色，20℃时密度 $\rho = 1.29\text{g/cm}^3$ ，电导率 $G = 2.052\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

这两种镀液主要用来沉积耐磨的表面层，镀层硬度高、致密、少孔隙，在较高的温度下仍具有一定的硬度。镍—钨“D”镀层的应力小，可沉积较厚的镀层（可达 0.2mm），镍—钨合金镀层应力较大，当镀层 $\delta > 0.03\text{mm}$ 时会产生裂纹。

(二)工艺规范

工作电压 6 ~ 20V，最佳 10 ~ 12V

耗电系数 0.21A·h/(dm²·μm)

阴阳极相对运动速度 6 ~ 20m/min

五、银电刷镀液

(一)基本性能和主要用途

银系白色金属，密度 10.5g/cm³，熔点 961.93℃，沸点 2212℃。它具有良好的热导性

和高的电导率,焊接性能好,易于抛光,有较强的反光能力。

银具有较高的化学稳定性,在水和大气中均不易发生化学反应,但遇到硫和硫化氢会变黑。

银镀层广泛应用于仪器、仪表、电子、电力工业中,以提高零件或导线的导电性,银镀层可作为反光镀层,餐具和工艺品、艺术品的装饰镀层。但在对电气性能要求高,而又与绝缘材料直接接触的零件上镀银应慎重,因为银原子会沿材料表面滑动和向内部渗透。与橡胶制品接触的零件也不宜镀银,因橡胶中含有硫,会使银层变黑。易溶于稀硝酸、盐酸和熔融的苛性钠(钾)中。

银镀层的结合力好,在汽轮发电机、供电系统和工艺品装饰方面也有大量成功的应用。

(二)工艺规范

电刷镀工艺中常用无氰银镀液,该镀液的耗电系数 $0.018A \cdot h(\text{dm}^2/\mu\text{m})$,工作电压 $3 \sim 5V$,阴阳极相对运动速度 $4 \sim 12\text{m}/\text{min}$,每升镀液中含银量可达 $180\text{g}/\text{L}$,镀层厚度可达 0.2mm 。

六、金电刷镀液

(一)基本性能和主要用途

金是黄色光亮的金属,密度 $19.3\text{g}/\text{cm}^3$,熔点 1064.4°C ,沸点 2807°C 。金的硬度低,有极好延展性和可塑性,易于抛光。

金具有很高的化学稳定性,具有良好的导电性,易于焊接。能耐高温,具有一定的耐磨性。

金的标准电极电位比铁、铜、银更正,故对铁、铜、银为阴极保护层。电刷镀金镀层晶粒细密、孔隙率低,可获得厚度小于 $1\mu\text{m}$ 的镀层,在机械上用作减磨或提高抗微动磨损的镀层。

(二)金镀液的组成

金镀液的组成如表 11-3-7 所示。

表 11-3-7 金镀液的组成

组分(g/L)	含量
氰化金钾 $\text{KAu}(\text{CN})_2$	15~22
氰化钾 KCN	15~22

组分(g/L)	含量
磷酸氢二钾 K_2HPO_4	15 ~ 22
碳酸钾 K_2CO_3	30 ~ 37
pH 值	8 ~ 8.5

(三) 工艺规范

工作电压 3 ~ 8V

耗电系数 0.067A·h/(dm²·μm)

阴阳极相对运动速度 4 ~ 19m/min

这种镀液中含有游离氰,使用过程中要注意防护。镀液中含金量约 2g/L。最近研制出无氰电刷镀金镀液,含金量可达 30g/L 以上。

七、铟电刷镀液

(一) 基本性能和主要用途

铟是银白色金属,密度 = 7.3g/cm³,熔点 156.6℃,沸点 1450℃。铟的硬度极低,仅为 2HB。

铟在干燥大气中很稳定,不易失去光泽。铟是一种具有良好自润滑性的金属,它对润滑油氧化时所生成的有机酸具有良好的抵抗能力。铟通常溶于酸或氢氧化钠溶液中。

铟镀层可作为减磨层提高工件抗粘附磨损的能力,铟镀层具有优良的抗盐水腐蚀的能力,用在舰船、收音机和沿海设施上;在铅的表面,刷镀铟经护散后,是优良的轴承合金,具有良好的抗蚀性和耐磨性。

(二) 铟镀液的组成

铟镀液的组成如表 11-3-8 所示。

表 11-3-8 铟镀液的组成

组 分	含 量
碳酸铟 $In(CO_3)_2$ (g/L)	118
酒石酸 $H_2C_4H_4O_6$ (g/L)	150
乙二胺 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (mL/L)	190
甲酸 $HCOOH$ (mL/L)	40

八、锌电刷镀液

(一)基本性能和主要用途

锌石青白色金属,密度 7.14g/cm^3 ,熔点 419.58°C ,沸点 907°C 。质较脆,但加热到 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 时延展性好,超过 200°C 时变脆,可压成粉末。

锌镀层在含二氧化碳和硫化氢的大气及在海洋性潮湿空气中以及在封存包装容器中的有机酸气氛中容易被腐蚀。在一般情况下锌的电极电位比碳钢、铁和低合金钢都负,所以,锌镀层与钢铁基体形成原电池时,镀层作为阳极,从而使钢铁基体得到保护,可用于防止钢铁件的大气腐蚀。锌镀层经钝化处理后,能生成一层光亮而美观的彩色膜,从而可显著提高锌镀层的防护性能。

(二)锌镀液的组成。

锌镀液的组成如表 11-3-9 所示。

表 11-3-9 锌镀液的组成

组 分	含量(g/L)
硫酸锌 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	600
硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	30
柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	30
酒石酸 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	2
硫酸钠 Na_2SO_4	50
十二烷基硫酸钠 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$	0.1
pH 值	1.9~2.1

(三)工艺规范

工作电压 :12~15V

耗电系数 $0.0755\text{A}\cdot\text{h}(\text{dm}^2\cdot\mu\text{m})$

阴阳极相对运动速度 :12~15m/min

第四章 电刷镀工艺的新进展

第一节 电刷镀镀层的抗接触疲劳性能研究

刷镀 Ni-W(50)和致密快 Ni 镀层在中等载荷情况下能够承受一定的接触疲劳应力,这是由刷镀层性能决定的。X-射线分析镀层的组织结构表明: Ni-W(50)和致密快 Ni 镀层均是单相的面心晶格 Ni 组织,由 Ni-W、Ni-Co 状态图知,刷镀层中 W、Co 的含量不会形成第二相。W、Co 是固溶于 Ni 基体中,会引起晶体点阵的畸变,产生弹性应力场,不仅增加了位错运动的摩擦阻力,还会对位错有钉扎作用。刷镀层组织为超细晶粒,这使其单位体积的晶界大大增多,形变抗力增大,使镀层硬度提高。刷镀层中还存在大量的晶体缺陷,这降低了位错的易动性,亦使镀层得到了强化。刷镀层的高硬度是镀层能承受接触疲劳应力的主要原因。

刷镀层抗疲劳性能受多因素制约的影响,如镀层的表面硬度、残余应用力的分布、原始刷镀层的缺陷(网状裂纹、气孔、夹杂等)、刷镀工艺、镀液成份等因素。

刷镀层厚度较薄时,表面虽然有残余应力,但镀层的原始裂纹密度较高,经接触疲劳试验表明,这时镀层的寿命并不高。当厚度在 0.005mm 以下时,刷镀层沿滚道剥落很快就形成了。接触疲劳寿命不高的原因:一是镀层内部的微观裂纹较多,并且这些部位就是镀层在接触应力场作用下产生的疲劳裂纹源及裂纹扩展途径;二是最大剪应力和正交切向应力作用在界面的薄弱区域,并与镀层和基体的界面效应所带来的应力集中相叠加,近表面赫芝应力调幅引起的镀层微观点蚀迅速地扩展到基体与镀层的界面,从而加

速了镀层的剥落。

当镀层厚度增加后,一方面是赫兹应力最大值作用于镀层中,避开界面薄弱区,同时镀层内部的压应力可以抵消一部分最大剪应力值;另一方面是镀层内部的原始裂纹密度降低,从而使镀层抗接触疲劳性能提高。

Ni-W(50)镀层在0.02mm左右,具有较高的接触疲劳寿命。尽管此时对应的镀层残余拉应力达最高。但由于镀层原始裂纹少,组织致密,表面硬度高,综合作用使镀层具有较高的接触疲劳寿命。当厚度超过一定的界线后,如0.045mm,镀层表面粗糙度 R_a 为1.6左右,原始裂纹急剧增加,表面结晶粗大,甚至局部还有起皮现象。虽然这时对应的残余应力值不高,但是镀层中的这些缺陷加速了镀层在接触应力作用下的剥落。

致密快Ni镀层在较宽的厚度范围内可以承受接触疲劳应力,具有较高的疲劳寿命,原因是镀层厚度小于0.08mm时,均是残余压应力;当厚度大于0.08mm时,具有较小的拉应力值。镀层厚度小于0.1mm时,表面粗糙度均可达0.8以下,镀层中虽然也存在着一定数量的原始缺陷,但综合作用使得镀层能够在一定厚度范围内承受接触疲劳应力。

在高载荷情况下,镀层抗接触疲劳性能急剧下降,这时的赫芝压应力已超过了镀层的结合强度,故这时裂纹扩展迅速,镀层沿滚道整圈剥落。

第二节 电刷镀非晶态镀层

在常温条件下,应用电刷镀的方法,使用Co-Ni-P系列合金刷镀液,可以获得非晶态镀层。其中以低 Co^{++} 浓度加入含铈添加剂的镀液获得刷镀层,性能最为优异。该镀层在常温和较高温度下均具有较高的硬度和良好的耐磨性。

Co-Ni-P非晶态合金镀层的晶化温度为 $331.9^{\circ}C$,晶化后所析出相为 f_{cc} +未知相。

Co-Ni-P(低 Co^{++} 浓度,含铈添加剂的镀液)非晶合金镀层的显微硬度随热处理(均为保温30min)的变化而变化。当温度低于 $300^{\circ}C$ 时,镀层的显微硬度值基本保持不变,其原因是 $300^{\circ}C$ 以下,镀层保持非晶态结构,非晶态镀层没有晶化,则其硬度基本不变, $300^{\circ}C$ 以上(确切地说应为 $331.9^{\circ}C$ 以上)开始结晶,随温度的进一步升高,一方面镀层中结晶的晶粒数目增加,晶粒细化。另一方面,镀层的晶化过程可能是从表面开始,逐步向内部晶化的,由于表面晶化层具有较高的密度(非晶合金的密度比相应的晶态合金约小1%~3%),会对镀层内部密度较低的未晶化部分产生压应力,这两种因素的共同作

用,使镀层在热处理温度 300℃ 以上的显微硬度值增大,并于 400℃ 时达到最大值 (752HV_{0.05})。温度高于 400℃ 时,镀层产生再结晶,使显微硬度下降较快。450℃ 以上,镀层的显微硬度再次增大,可以认为是析出第二相(未知相)作用的结果。刷镀层开始晶化以后随温度的升高,其显微硬度受晶化速度、第二相析出量的多少、再结晶的速度等方面的影响,第二相的析出造成镀层的弥散强化,使硬度升高。再结晶使硬度降低。不同温度下,起主要作用的因素不同,因而引起镀层硬度的变化。当热处理温度高于 500℃ 后,镀层的再结晶起主要作用,因此镀层的显微硬度降低。

Co-Ni-P 非晶合金镀层在不同热处理温度下,其耐磨性与显微硬度基本上呈线性关系,即随镀层显微硬度的增加,镀层的耐磨性提高。

在不同热处理温度条件下,当温度低于 450℃ 时,Co-Ni-P 非晶合金镀层的耐磨(磨轮磨损)优于 Ni-W(50)合金镀层,而在 450℃ ~ 600℃ 范围内,N-W(50)合金镀层的耐磨性优于 Co-Ni-P 非晶合金镀层。

第三节 电刷镀复合镀层

电刷镀复合镀层是采用电刷镀工艺而获得复合镀层,这种工艺也称为复合刷镀。复合刷液是复合电镀的一种,其本质都是通过电化学沉积在工件基体表面获得复合材料(复合镀层)。复合刷镀以其独特的优越性显示出强大的生命力,有着广阔的发展前景。

复合镀层按其结构可分为层状镀层和弥散镀层。所谓层状镀层,是指由两种或几种金属元素依次沉积而形成的多层镀层。各层金属都具有本身的物理、化学和力学性能,层状镀层中的某一层或几层可以是单金属,也可以是二元合金、三元合金。所谓弥散镀层,是指在金属镀液中加入不溶性固体微粒。使这些固体微粒与金属镀液中的金属离子共沉积,并均匀地弥散在金属镀层中。复合刷镀主要是指获得这种组合镀层。

复合刷镀溶液中加入的不溶性固体微粒称为分散剂。分散剂可以是非金属元素,如石墨、金刚石微粉;也可以是无机化合物,如金属的氧化物(氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化铬)、碳化物(碳化钨、碳化钛、碳化硅、碳化锆)、渗氮物(渗氮钛、渗氮硼、渗氮钨)、硼化物(硼化钛)、硫化物(二硫化钼)等;分散剂还可以是有机化合物,如聚氯乙烯、聚四氟乙烯、尼龙粉等。最新研究表明,纳米材料是优良的分散剂,在电刷镀溶液中加入纳米材料(如金刚石纳米材料),可把复合刷镀提高到一个新水平。

分散剂的选择主要是根据复合镀层的用途、镀液的种类、电刷镀工艺来选择其种类、性质、粒度和加入量。

分散剂的性质,根据其材料有的硬度高、耐磨性好,有的耐高温、有较好的热稳定性,有的耐磨蚀性好,有的自润滑性好,主要根据用途选用。分散剂还有导电、不导电之分,活性、惰性之分,亲水、憎水之分。不导电微粒加入镀液会降低镀液的电导率和电流效率,因此应当控制加入量。活性微粒有较强的自催化能力,不宜用于化学镀。憎水性微粒不易在镀液中混合和吸附,必须用表面活性剂处理后才能使用。

分散剂的粒度一般在几微米到几十微米,尺寸太大不利于悬浮、吸附和复合沉积,尺寸太小容易凝聚成团,也不利于悬浮和沉积,粒度常选择 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 。

分散剂的加入量直接影响复合镀工艺质量和镀层性能。加入量过多影响镀层结合强度,加入量过少达不到复合刷镀的目的。通常的加入量为每升几十克左右。

分散剂都应经过表面酸洗和蒸馏水漂洗几遍,并烘干后才使用。

目前镍基镀液复合刷镀用的较多,例如在快镍镀液中加入二硫化钼作自润滑涂层;加入三氧化二铝作耐磨和防腐涂层,加入金刚石粉作高抗磨涂层。

在工艺方法上,用摩擦电喷镀比刷镀可以获得更好的沉积效果,用胶体镀液能使分散剂均匀地悬浮。

第四节 摩擦电喷镀技术

摩擦电喷镀是在综合槽镀、刷镀、流镀等多项技术优点的基础上,新发展起来的一项金属电化学沉积技术。具有沉积速度快、镀厚能力强、镀层质量高等突出优点。

摩擦电喷镀使用普通刷镀电源或专用电源,各种形式的专用金属阳极,高离子浓度的镀液。工作时,工件接电源负极,阳极安装在镀笔上接电源正极,阳极与工件保持一定距离,镀笔上的摩擦块紧贴工件表面。工件与阳极保持一定的相对运动速度,镀液通过镀笔杆输送到阳极,以一定的压力从阳极上的诸多小孔中喷洒到工件表面上。在电场的作用下,镀液中的金属离子在工件表面产生还原反应,金属离子获得电子还原成金属原子沉积结晶形成镀层。与此同时,镀笔上的摩擦块则随着镀笔与摩擦块的相对运动而摩擦新形成的镀层,摩擦作用能限制镀层晶粒的长大和镀层表面的氧化膜的形成,还能有效地改善工件表面粗糙度引起尖峰和凹谷沉积速度不一致的弊端。因而摩擦电喷镀能

获得组织致密、晶粒细化、力学性能良好的镀层。

摩擦电喷镀的阴极阳极之间的距离,可通过镀笔上的摩擦块调节。

摩擦电喷镀使用与工件表面形状相适应的金属阳极,阳极表面不使用任何包裹材料,阳极形状有多种多样,可任意选择。

由于阴阳极之间有一定的距离,且保持一定的相对运动速度,因而可使用更大的电流密度,这是镀层沉积速度快的主要原因。

镀液以一定压力喷洒在工件表面,金属离子供应充足,均匀,不会造成离子贫乏现象。镀液自动循环,连续供送,流量可调节。

摩擦块用致密坚硬、耐腐蚀、无污染的天然玉石或玛瑙石等材料制成,工作时,镀层边沉积、边摩擦,使被镀表面总保持新鲜状态。

第五节 稀土元素在电刷镀技术中的应用

在刷镀镍、致密镍、镍钨合金等镀层过程中,都有一定数量的 N、H、O 气体元素进入镀层,它们比一般钢材中的 N、H、O 气体元素的含量高很多,这对镀层性能有较大影响。如果在电刷镀溶液中加入适量的稀土综合添加剂,就可以与 H 形成 ReH_2 、 ReH_3 稀土氢化物。与 O 形成 Re_2O_3 、 ReO 稀土氧化物,与 N 形成 ReN 稀土渗氮物。稀土化合物的形成大大降低了镀层中气体元素的有害作用。这是因为①稀土氢化物的形成,可以减少氢致裂纹,提高镀层抗疲劳强度,增加镀层安全厚度。②稀土氧化物,既减少了镀层中因片状氧化物造成的应力,又消除了分布在晶界上的微量杂质的有害作用,起到了强化和稳定晶界的作用。③稀土渗氮物的形成,使渗氮物以高速弥散的状态分布于镀层中,增加镀层的硬度、强度、耐磨性和耐蚀性。

稀土元素在组合刷镀的作用主要是作为微粒与金属共沉积的促进剂,人们已经发现,在微粒浓度较低的刷镀液中加入少量稀土元素化合物,可以大幅度地提高复合刷镀中 SiC 和 TiC 微粒的含量。稀土元素还可以提高刷镀层的硬度、耐磨性以及耐腐蚀性能。

第六节 电刷镀与其它表面技术的复合

表面工程的发展方向之一是对复合技术的研究应用,电刷镀技术也不例外。

电刷镀技术与热喷涂技术复合:用热喷涂层迅速恢复尺寸,然后在涂层上刷镀,以提高表面光洁度和获得需要的涂层性能。

电刷镀与钎焊技术复合:在一些难钎焊材料上镀铜、锡、银、金等镀层,然后再行钎焊,解决了难钎焊金属表面或两种性能差异很大的金属表面钎焊问题。修复机床铸铁导轨划伤最有效的“夹钎镀”就是典型应用。

电刷镀与激光重熔技术复合:在某些情况下,为提高刷镀的结合强度,或为提高工件材料的表面性能,采用先刷镀金属镀层或合金镀层,再进行激光重熔。

电刷镀与激光微精处理技术复合:在一些重要摩擦副表面镀工作层,然后再用激光器在镀层表面打出有规则的微凸体和微凹体,这些凸、凹体不仅自身得到强化,而且还有良好的储油能力,从而提高了摩擦副的耐磨性。

电刷镀与粘涂技术复合:对于一些大型零件上的深度划伤、沟槽、压坑,在不便于堆焊、钎焊、喷涂的部位,可先用粘涂耐磨胶填补沟槽,待胶固化后,再在胶上刷镀金属镀层,填补时可使用导电胶,如使用非金属导电胶,应使用非金属刷镀技术。

电刷镀与离子注入技术复合:为进一步提高刷镀层的耐磨性,可在镍镀层、镍钨镀层、铜镀层上注入氮离子。因为氮与铜或镍不易形成稳定的化合物,而主要以间隙原子滞留在铜或镍晶格原子的间隙处,打破了平衡相图对元素的比例,有利于阻止位错移动,因而使用镀层得到强化。

电刷镀与减摩技术复合:在电刷镀耐磨镀层后,再添加减摩添加剂。可获得十分明显的减摩效果。汕头海湾公路大桥、西陵长江大桥都成功地使用了该技术。

复合绝不是两种技术的简单叠加,而是以最佳协同效应为目标,进行合理的镀层设计。

第五章 复合电刷镀技术

第一节 概 述

电刷镀技术是适应生产的需要而产生,并随着生产的发展而发展起来的一项表面技术。它具有设备轻便、工艺灵活、镀积速度快、镀层种类多、结合强度高、适应范围广、对环境污染少、省水省电等一系列优点,是机械零件表面修复和强化的重要手段,尤其适用于大型机械的不解体现场修理或野外抢修。

复合电刷镀技术是采用电刷镀工艺而获得复合镀层,简称为复合刷镀。复合电刷镀是复合电镀的一种,其本质都是通过电化学沉积在工件基体表面获得复合材料(复合镀层)。复合电镀是电镀历史发展上的里程碑,复合电刷镀是复合电镀的新进展。它一产生就以其独特的优越性显示出强大的生命力,有着广阔的应用前景。

复合电刷镀技术制备的复合镀层按其结构可分为层状镀层和组合镀层。所谓层状镀层是指由两种或几种金属元素依次沉积而形成的多层镀层。各层金属都具有本身的物理、化学和机械性能,例如硬度、耐磨性、耐蚀性、导电性、膨胀系数、摩擦因数等。当然层状镀层中的某一层或几层也可以是合金,例如二元合金有镍钨合金、铟镍合金、铜锌合金、铅锡合金,三元合金有钴镍磷合金、铅锡镍合金等。所谓组合镀层是指在金属镀液中加入不溶性固体微粒,使这些固体微粒与镀液中的金属离子共沉积,并均匀地弥散在金属镀层中。复合电刷镀的主要目的是获得这种组合镀层,它也是本章讨论的重点。

第二节 复合电刷镀的基本原理

一、复合电刷镀的沉积过程

复合电刷镀的基本原理与电刷镀的基本原理相同,都是金属离子的阴极还原反应。图 11-5-1 为复合电刷镀技术工作原理示意图。它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(有时也采用可溶性金属阳极,如用不锈钢、镍、铁等作阳极材料),阳极外包裹棉花和耐磨的涤棉套。刷镀时使浸满镀液的镀笔以一定的相对运动速度在被镀零件上移动,并保持适当的压力。这样,在镀笔与被镀零件接触的那些部位,镀液中的金属离子在电场力的作用下扩散到零件表面,获得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、镀覆时间的长短及镀液的各项参数等因素确定。

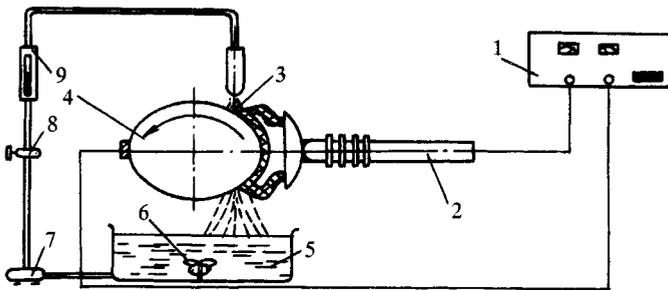


图 11-5-1 复合电刷镀工作原理示意图

1—电源 2—镀笔 3—镀液 4—工件 5—搅拌槽;
6—搅拌叶片 7—循环泵 8—阀门 9—流量计

复合电刷镀区别于电刷镀的主要特点在于:

1. 在镀液中加入一定量的不溶性固体微粒,并使其均匀地悬浮在镀液中。这些不溶性固体微粒能够有选择地吸附镀液中的某种正离子,并伴随着被吸附的正离子参与阴极反应,反应的结果是将这些不溶性固体微粒与镀层金属一起沉积在工件上,获得复合镀层。

2. 还有一部分没有吸附正离子的不溶性固体微粒,也随镀液供送到工件表面,它们虽不参与阴极反应,却在阴极反应中像杂质一样被嵌镶在镀层之中,与前者获得同样的弥散强化效果。

二、复合电刷镀共沉积机理

目前,基于电刷镀工艺特点的复合电沉积机理研究进展比较缓慢,尚未形成有代表性,并具有广泛适用性的理论和数学模型。在这方面的研究主要是借鉴复合电镀中复合电沉积机理的研究成果。尽管两者复合电沉积不尽相同,但这些理论仍有助于理解复合电刷镀的共沉积过程。

关于复合共沉积机理,曾经有过几种不同的观点。归纳起来有三种理论,即吸附机理、力学机理和电化学机理。

(一) 吸附机理

该机理认为微粒与金属发生共沉积的先决条件是微粒在阴极上吸附,而主要的影响因素是存在于微粒与阴极表面之间的范德华力。一旦微粒吸附在阴极表面上,微粒便被生长的金属埋入。

(二) 力学机理

该机理认为微粒的共沉积过程只是一个简单的力学过程。微粒接触到阴极表面时,在外力作用下停留其上,从而被生长的金属俘获。因此搅拌强度和微粒撞击电极表面的频率等流体动力因素对共沉积过程发生主要影响。

(三) 电化学机理

该机理认为,微粒与金属共沉积的先决条件是微粒有选择地吸附镀液中的正离子而形成的较大的正电荷密度。荷电的微粒在电场作用下的电泳迁移是微粒进入复合镀层的关键因素。微粒在一定组分的镀液中于电场下运动,在没直搅拌和明显对流情况下,微粒的电泳迁移速度 V_e 可由下式计算:

$$V_e = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 E \zeta}{\mu_s}$$

式中 ϵ_0 为真空电容率; ϵ_r 为介质的相对介电系数; μ_s 为介质的粘度; ζ 为 Zeta 电位。

由上式可见,微粒的电泳迁移速度 V_e 与微粒的 ζ 电位和外加电场强度 E 成正比。

分散双电层中的电位差降落在以微米计的很小距离内时,电场的强度很高。在这种较高的场强作用下,电泳速度有明显增加。微粒将以垂直于电极表面的方向冲向阴极,并被金属埋入镀层中。

另外,式中的 ζ 电位由微粒表面所带电荷的符号和大小决定。在电沉积系统中,阴极表面通常荷负电。因此,如果溶液中微粒表面吸附足够多的正电荷,阴极的极化较大(即场强足够大),则微粒就可以以足够的电泳速度到达阴极表面,与金属共沉积。

必须指出的是,这几种机理研究共沉积过程的角度不同,它们各有侧重。因此,某种理论只能对共沉积过程中的某些现象给予较好的解释。目前,还没有哪种理论可以普遍适用于各种共沉积体系。对于复合电刷镀的共沉积过程,颗粒在电极表面的吸附和裹覆过程可以从吸附机理和电化学机理解释。而颗粒随镀液向电极运动的过程却不再仅是一个流体运动过程,它的动态、断续沉积的工艺特点没有被纳入以上几种共沉积机理中,因此应当根据这一特点对这几种机理进行修改。这方面的研究有待进一步发展。

根据以上几种机理,人们建立了不同的模型来描述复合电沉积的过程。其中比较有代表性的是 Cuglielmi 模型和运动轨迹模型。

1. Cuglielmi 模型。该模型建立的基础是电化学机理。它从物理吸附和静电吸附的角度,提出了连续两步吸附理论。它认为,第一步,表面带有荷电吸附膜的微粒首先以可逆的物理吸附方式,弱吸附在电极表面双电层外侧;第二步,在界面电场作用下,颗粒表面的吸附膜脱去,其部分表面与阴极接触形成受电场影响的强吸附,从而被生长的基质金属裹覆。

在进行数学描述时,对于弱吸附过程,该模型采用了 Langmuir 吸附等温式的形式。对于强吸附过程,它提出了类似于 Tafel 的强吸附速率表达式。Cuglielmi 认为强吸附速率是微粒与金属共沉积过程的关键因素,并导出了微粒沉积量与电流密度,微粒在镀液中的浓度等之间的定量关系式。

由此可见,Cuglielmi 模型主要研究了电场因素,使吸附与阴极极化过电位联系起来,从而使电场因素对微粒悬浮浓度的影响得以量化。这一模型的不足之处是没有考虑搅拌因素或者说流体动力因素对弱吸附速度的影响。

2. 运动轨迹模型。该模型的基点是研究电极附近流体流动状况以及微粒在电极上所受各种力的作用。该模型引入了滞留系数的概念。定义滞留系数为碰撞到电极表面上的某个微粒被电极粘附并停留其上的概率,其值大小与微粒所受的粘附力与切向力之比有关。该模型认为微粒的复合沉积速率是单位时间内碰撞到工作电极表面上微粒的体积流量与滞留系数的乘积。

该模型较仔细地考察了电极表面微粒所受力以及流体场因素的影响,不足之处是对界面电场的作用的讨论不够充分。

综合前文所述,结合电刷镀的工艺特点,可以把微粒与金属的共沉积过程划分为以

下三个步骤。

1. 悬浮于镀液中的微粒,由镀笔及镀液循环系统向阴极表面输送。此步骤主要取决于对镀液的搅拌方式和强度。

2. 微粒粘附于电极上。凡是影响微粒与电极间作用力的各种因素,均对这种粘附有影响。它不仅与微粒的特性有关,而且也与镀液的成分和性能以及电刷镀的操作工艺有关。

3. 微粒被沉积在阴极上的金属镀层镶嵌。粘附于阴极上的微粒,必须能停留超过一定时间(极限时间),才有可能被电沉积的金属俘获。因此,这个步骤除与微粒的附着力有关外,还与镀笔和流动的镀液对吸附于阴极上的微粒的冲击作用,以及金属电沉积的速度等因素有关。

第三节 复合镀液的制备

一、复合微粒的种类与选择

复合电刷镀镀层中常用的微粒种类较多。这些微粒从成分上可以是非金属元素,如石墨、金刚石微粉,也可以是无机化合物,如金属的氧化物(氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化铬)、碳化物(碳化钨、碳化钛、碳化硅、碳化锆)、氮化物(氮化钛、氮化硼、氮化钨)、硼化物(硼化钛)、硫化物(二硫化钼)等,还可以是有机化合物,如聚氯乙烯、聚四氟乙烯、尼龙粉等。表 11-5-1 列出了常见的镀层组合。

表 11-5-1 常见的复合镀层组成

基质金属	复合粒子
Ni, Ni - Alloy	Al ₂ O ₃ 、TiO ₂ 、ZrO ₂ 、ThO ₂ 、SiC ₂ 、SiO ₂ 、B ₄ C、Cr ₃ C ₂ 、TiC、WC、BN、PTEE、MoS ₂ 、金刚石
Cu	Al ₂ O ₃ 、TiO ₂ 、ZrO ₂ 、SiO ₂ 、SiC、ZrC、WC、BN、Cr ₂ O ₃ 、PTEE
Cr	Al ₂ O ₃ 、SiC、WC
Fe	Al ₂ O ₃ 、SiC、B ₄ C、ZrO ₂ 、WC、FTEE
Co	Al ₂ O ₃ 、SiC、Cr ₃ C ₂ 、WC、TaC、ZrB ₂ 、BN、Cr ₃ B ₂ 、PTEE

基质金属	复合粒子
Au	Al ₂ O ₃ 、Y ₂ O ₃ 、TiO ₂ 、CeO ₂ 、TiC、WC、Cr ₃ B ₂
Ag	Al ₂ O ₃ 、SiC、PTEE
Zn	Al ₂ O ₃ 、SiC、PTEE

从粒度上看,通常粉末的粒度从几微米到几十微米,尺寸太大不利于悬浮、吸附和复合沉积,尺寸太小容易凝聚成团,也不利于悬浮和沉积,粒度常选择 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 。这种粉一般称之为微米粉或微粉。而近几年又出现了粒度小于材料临界尺寸(其值的大小与材料本身有关,一般为 100nm 左右)的纳米粉,也被称为超细粉。大量的研究发现这种新型材料具有比常规尺度材料更加优异的物理、化学性能。这种材料在复合镀层中的应用也日益受到人们的重视,具有很大的发展潜力。目前,应用于复合镀层的纳米粉主要有纳米金刚石粉、纳米碳化硅粉、纳米氧化铝和纳米氧化锆等陶瓷粉。

固体微粒的选择主要是根据复合镀层的用途、镀液的种类、电刷镀工艺方法来选择其刷镀工艺性能、镀层性质、固体微粒粒度和加入量。固体微粒的刷镀工艺性能是指其与镀液的相容性。它影响着固体微粒在镀液和镀层中的含量和分布,并对镀层的性能有较大的影响。用于制备复合镀层的微粒在进入镀层之前,必须能在镀液中均匀分散、稳定存在,而且还应该较易于与基质金属发生共沉积。这样才有可能进一步形成微粒分布均匀,且有一定含量的复合镀层。因此,应该重点考虑固体微粒与此有关的某些特性,如润湿性、密度、粒度和导电能力等。

1. 润湿性 主要指固体微粒能否被镀液润湿。由于镀液通常是多种化合物的水溶液,因此一般要求微粒有较好的亲水性。微粒能被镀液所润湿,会降低它在镀液中的下沉速度,有利于它在镀液中充分地、均匀地悬浮,容易到达阴极表面附近,从而被电极俘获,进入复合镀层。有些微粒的润湿性不好时,需要在微粒加入镀液前,用有机溶剂处理,或向镀液中添加润湿剂。

2. 密度 对粒径大小相同的微粒来说,密度较大的微粒更难以在镀液内均匀悬浮。在微粒含量和搅拌强度等条件相同的情况下,密度较大的微粒在镀液中常无法充分悬浮,使微粒在镀液内的有效浓度较低。所以,密度较大的微粒在镀层内的含量也相应地小些。

3. 粒度 除一些有机物微粒外,大部分微粒的密度都比镀液大得多。微粒的粒子直径增大,会使其体积和重量以三次方的形式急剧增加。因而粒度较大的微粒不易充分地

悬浮于镀液中,同样造成微粒在镀液中的有效浓度下降,影响微粒在镀层中的含量。而且,体积较大的微粒,在电极表面上被电沉积的金属嵌合,所需要的时间也较长。也就是说处在电极表面上的微粒,未被金属镀层嵌牢以前,有可能又被镀笔“擦掉”,回到镀液中。所以,较大微粒与金属共沉积,比较困难。

4. 导电能力:用于复合镀层的微粒,导电能力相差很大。对于导电性较好的微粒,一般条件下,复合电刷镀时,基质金属可以直接沉积在其表面上,所以,这种微粒比较容易被埋入镀层中。但由于这种微粒突出于阴极表面的部分会产生尖端放电效应,使这些部位的沉积速率快于其它部分,因此会使镀层表面变得粗糙。对于导电能力较差的微粒,如金刚石、 Al_2O_3 等,它们在镀液中的存在会降低镀液的电导率和电流效率,增加镀液的耗电系数。同时,这种微粒在阴极表面会产生屏蔽作用,减少于阴极有效表面积,相当于增大了阴极极化,得到的镀层较为致密。

固体微粒的性质,根据其材料有的硬度高、耐磨性好,有的耐高温、有较好的热稳定性,有的耐磨蚀性好,有的自润滑性好。主要根据用途选用。表 11-5-2 列出了常用微粒的主要性能。

表 11-5-2 复合电刷镀层常用微粒的主要物理性质

名称或分子式	密度 /g·cm ³	熔点 /°C	沸点 /°C	线膨胀系数 / $\times 10^{-6} K^{-1}$	热容/kJ· kg ⁻¹ ·K ⁻¹	导热系数 /kJ·m ⁻¹ ·h ⁻¹ ·K ⁻¹	电导率 /S·cm ⁻¹	显微硬度 /HV ₁₀₋₅₀	强度/MPa		
									抗拉	弯曲	抗压
石墨	2.20	3500	3900	1~24	0.67	180~1423	1.6×10^2	50~70	120~140	40~140	80~350
金刚石	3.50	3800	4200	0.9	0.5	—	$10^{-3} \sim 10^{-2}$	8000	—	—	—
TiB ₂	4.50	2930	—	5.9~8.6	0.92	92	6×10^4	3000~4000	—	190~250	1350
α -SiC	3.21	2050	—	4~6	0.96	314~628	$10^{-6} \sim 10^{-8}$	2900~3500	30~170	100~350	1000~5700
TiC	4.90	3140	4300	7.4~9.3	0.42	130	1.4×10^3	1800~3200	160~250	—	5700
ZrC	6.80	3540	5100	6.8~7.5	0.42	113	1.5×10^4	2600	70~180	50~80	1300~3900
WC	15.8	2700	6000	5.1~7.2	0.17	—	5×10^4	2400	350	350~560	540
h-BN	2.30	3000	—	0.8~8.0	0.8	55~105	6×10^{-12}	230	50~110	60~110	5~110
C-BN	3.45	—	—	—	—	323	$10^{-2} \sim 10^{-9}$	8000	—	—	—

名称或分子式	密度 /g·cm ³	熔点 /°C	沸点 /°C	线膨胀系数 /×10 ⁻⁶ K ⁻¹	热容/kJ· kg ⁻¹ ·K ⁻¹	导热系数 /kJ·m ⁻¹ ·h ⁻¹ ·K ⁻¹	电导率 /S·cm ⁻¹	显微硬度 /HV ₁₀₋₅₀	强度/MPa		
									抗拉	弯曲	抗压
γ-Al ₂ O ₃	3.65	750	—	—	0.84	126	10 ⁻⁷	1000~2000	170~520	140~150	—
α-Al ₂ O ₃	4.01	1975	3500	8	0.8	—	—	2000~2400	—	—	1470~3100
SiO ₂	2.45	1575	2750	7~13.7	0.96	2.1~4.2	10 ⁻² ~10 ⁻¹⁴	1200	120~160	—	1600~1820
TiO ₂	4.00	1640	—	10	0.63	17~34	3~8	1000	52	60~140	—
ZrO ₂	5.90	2900	4300	7~10	0.46	5.9	—	1600	140	—	>210
Cr ₂ O ₃	5.10	2300	—	—	0.84	—	2940	10~1	—	—	—
MoS ₂	4.80	2100	—	—	—	—	—	26	—	—	—
(CF ₂ -CF ₂)	2.05	727	—	—	—	—	—	150~250	—	—	—

固体微粒的加入量直接影响复合电刷镀工艺质量和镀层性能,加入量过多影响镀层结合强度,加入量过少达不到复合电刷镀的目的。通常的加入量为每升几十克左右。

二、镀液的选择

电刷镀镀液中主盐产生的金属离子在阴极表面放电沉积成镀层。这些镀层金属的性能特点决定了每种镀液都有各自的适用范围。在复合电刷镀中,这些镀层金属形成的基质金属是构成镀层的主体,支撑着共沉积的微粒。无论基质金属是纯金属还是合金,它们自身的结构和性质,都会对复合镀层产生重要影响。因此应该根据使用要求选择合适的镀液。表 11-5-3 列出了一些镀液的应用场合。

表 11-5-3 常用镀液的应用场合

镀层种类	使用要求和选择原则	典型镀液
底层镀层	提高镀层与基体结合强度	特殊镍、碱铜、中性镍、快速镍、半光亮中性铁等
恢复尺寸镀层	恢复零件尺寸。应选用沉积速度快、镀厚能力大且导电性能好的镀液	快速镍、特种快镍、碱铜等
夹心层镀层	一般选形成镀层后应力较低的镀液	低应力镍、快速镍、碱铜等

镀层种类	使用要求和选择原则	典型镀液
硬镀层	表面硬度大于 HRC45	特殊镍、快速镍、特种快镍、特快镍、致密快镍、酸性镍、光亮镍、镍钨合金、镍钨 50、镍钨 55、高堆积酸镍、中性铁、镍钴钨、镍钴磷、钴钨合金等
中等硬度镀层	表面硬度 HRC20 ~ 45	低应力镍、中性镍、半光亮镍、镍钨 D、镍钨合金、半光亮钴、碱铜、半光亮铜、高堆积铜、高速铜等
软镀层	表面硬度小于 HRC20	碱性锌、酸性锌、低氢脆镉、碱镉、镉及其合金、铅及其合金、锡及其合金、金及其合金、银等
耐腐蚀镀层	阴极性镀层	镍系列镀液、铜系列镀液以及铬、钴、金、银等镀液
	阳极性镀层	锌和镉及其合金镀液

三、复合镀液典型添加剂的种类与选择

复合电刷镀镀液中除含有普通刷镀镀液的一般成分外(如配合剂、导电盐、缓冲盐等)出于复合电刷镀本身的技术特点,还经常加入一些添加剂,以求获得微粒分散均匀,且具有一定含量的复合镀层。这些添加剂中比较典型的有两种微粒:微粒共沉积促进剂和分散剂。它们一般都是对微粒表面进行改性,以改善微粒在镀液中的共沉积性和分散性。但两者的适用对象不同。在微米粉复合镀液中,由于微粒粒度较大,因此其在镀液中的分散和悬浮多用机械搅拌或超声波分散的方法实现。这时添加剂主要是以促进微粒共沉积为目的。然而,当向镀液中添加纳米粉时,由于其在自然状态下大多发生严重的团聚(有时甚至是硬团聚),因此仅靠搅拌的方法难以进行解团聚。这时纳米粉在镀液中的分散就成了关键问题。这一问题通常通过加入分散剂解决。

(一)微粒共沉积促进剂

它是一种能对微粒进入镀层起促进作用的镀液添加剂。某些复合电刷镀体系,如果不向镀液中添加共沉积促进剂,即使增加镀液中微粒的含量,也不能使添加的微粒夹杂到镀层之中。另外有些复合电刷镀体系,虽然能使基质金属与固体微粒共沉积,但是固体微粒在镀层中的含量较低,满足不了使用要求,这些问题通常需要向镀液中加入共沉积促进剂来解决。

共沉积促进剂通常有三种:无机离子型、表面活性剂型和有机化合物型。。

无机离子型共沉积促进剂的作用,通常与镀液中微粒对该离子的吸附有密切关系。

例如,在硫酸盐酸性镀铜时, Tl^+ 离子对复合镀层中 $BaSO_4$ 粒子共沉积有促进作用。这一点可以从表 11-5-4 看出来。

表 11-5-4 Tl^+ 对 Cu 复合镀层中 $BaSO_4$ 等微粒含量的影响

Tl^+ 离子浓度/ $g \cdot L^{-1}$	0.05	1	2	5	10
Al_2O_3 含量/%	0.2	0.4	0.3	0.5	0.6
h-BN 含量/%	0.8	1.6	1.7	1.8	2.2
$BaSO_4$ 含量/%	0.5	2.6	—	—	—

注:含量为体积百分比。

表面活性剂型共沉积促进剂能降低镀液与微粒之间的界面张力,有利于镀液对微粒的润湿,从而为微粒与金属共沉积提供了有利条件。例如,当向镍镀液加入含有 8~18 个碳原子的正伯醇硫酸酯 0.3~3.5g/L 时,可使其界面张力下降到 $3.5 \times 10^{-3} J/m^2$,还不到原来界面张力的三分之一。

另外,许多有机化合物,例如 EDTA、乙二胺、氨基乙酸、六次甲基四胺等,对从各种类型的镀液中电沉积铜基和银基复合镀层,也都有一定的促进作用。

(二)分散剂

在复合电刷镀技术中,微粒在镀液中的均匀分散是一个关键问题。在复合镀液中应用纳米粉时,更是这样。解决这一问题通常利用表面活性剂对粉体的表面进行改性,实现其在镀液中的均匀分散和稳定悬浮,为粉体在镀层中的均匀分布创造条件。

表面活性剂通常可以分为三类:阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。随研究体系的不同,适合的表面活性剂种类也变化较大。这几种表面活性剂在复合电刷镀中均有应用的实例。

由于表面活性剂的种类繁多,因此筛选的难度很大。通常可以根据使用要求进行初步筛选。以复合电刷镀为例,这里提供一条思路。由于镀液一般为水溶液,因此选用的表面活性剂必须有较好的水溶性,其次应该具有较好的分散性、悬浮性、润湿性和渗透性。根据这些要求,再结合表面活性剂的性能参数,可以有选择地进行试验。

用于比较表面活性剂性能的参数有很多。因为任何表面活性剂都具有“双亲结构”(亲水性和亲油性),其表面活性由亲水基的亲水性及亲油基的亲油性的强弱来决定,所以这些参数通常是对表面活性剂的亲水—亲油性进行定量描述。其中常用的是 HLB 值,即 Hydrophile-Lipophile Balance Number,称亲水亲油平衡值。HLB 值不仅与表面活

性剂的基本性能有关,它还与活性剂的应用性能有密切联系(见图 11-5-2)。从图 11-5-2 可以看出,以水溶性为例,HLB 值在 0~6 之间的表面活性剂,基本不溶于水;而 HLB 值在 11~20 之间的表面活性剂,其水溶性较强,而且 HLB 值越大,在水中的溶解性越好。

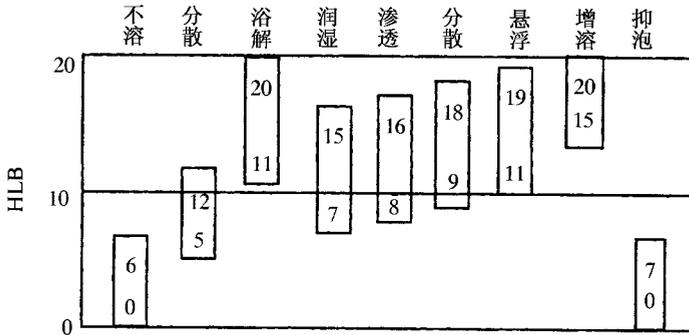


图 11-5-2 表面活性剂的 HLB 值与其应用性能关系

因此,如果要求表面活性剂的润湿、渗透、分散、悬浮和水溶性均较好的,根据图 11-5-2,可以选择 HLB 值在 11~15 之间的表面活性剂进行筛选试验。

把纳米粉均匀分散在镀液中后,必须使复合镀液保持一定时间的稳定。通常采用以下三种稳定机制(1)静电稳定机制,又称双电层稳定机制。即通过调节 pH 值使微粒表面产生一定量的表面电荷形成双电层。通过双电层之间的排斥力使粒子之间的吸引力大大降低,从而实现纳米微粒的分散。(2)空间位阻稳定机制,即在悬浮液中加入一定量不带电的高分子化合物,使其吸附在微粒周围,形成微胞状态,使微粒之间产生排斥,从而达到分散的目的。(3)电空间稳定机制,即在悬浮液中加入一定量的聚电解质,使粒子表面吸附聚电解质,同时调节 pH 值,使聚电解质的离解度最大,使粒子表面的聚电解质达到饱和吸附,两者的共同作用使纳米微粒均匀分散。

四、复合镀液的配制

(一)固体微粒的前处理

固体微粒的前处理根据微粒的粒度和表面性能不同而略有不同。微米粉一般是由大块物料用粉碎法制备的,因此微米粉中常常含有粉碎时产生的金属碎屑。为了去掉其中的金属杂质,微米粉在加入镀液之前,应该用清水洗涤干净,并放入 1:1 的硝酸中浸泡 3~5h,然后再在 1:1 的盐酸中浸泡 1~2h。如果固体微粒能以较快的速度与上述两种酸液起反应的话,则应采用其它的溶液来清洗。

固体微粒的密度较小或不易被润湿时,加入镀液后常浮在镀液表面上,难以形成均匀的悬浮液。这时,需要先用适量的对微粒润湿能力极强的有机溶剂进行润湿处理,而后再加入镀液中。

(二) 微粒与镀液的混合

向镀液中加入固体微粒的方法有很多。直径小于 $40\mu\text{m}$ 的固体微粒多半是以细微粉末的形式直接加入镀液中。通过搅拌使它充分悬浮,形成悬浊液。

当向镀液中加入纳米粉时,在镀液中容易出现纳米粉结块的现象。为此,可先用少量含有分散剂的镀液充分浸泡、润湿纳米粉,再进行一定时间的超声波分散,而后倒入镀液中。进行电刷镀之前,仍然要进行一定时间的超声波分散。

第四节 复合电刷镀的工艺特点

复合电刷镀作为电刷镀技术的一个发展分支,具有电刷镀的一般特点。除此之外,它还具有本身的工艺特点。

固体微粒能够均匀地悬浮在镀液中,是获得合格复合镀层的必要条件之一,所以对镀液的搅拌方法和特点,会在很大程度上影响复合镀层的质量和性能。目前,复合电刷镀技术采用的搅拌方法主要有三种:机械搅拌法、超声波分散法和流镀法。

一、机械搅拌法

最简单的机械搅拌法是在电刷镀过程中,在用镀笔蘸取镀液时搅拌镀液。这实际上是一种间歇式的搅拌方法。搅拌时间和间歇时间的长短影响着镀层中微粒的含量。也可用一支或数支叶片式螺旋桨搅拌镀液,或者用一根或数根磁力搅拌棒搅拌镀液。为了提高机械搅拌的效果,出现了板泵方法搅拌镀液。这种方法是在镀液槽的底部安装一片钻有许多小孔的与槽底平行的平板,通过电动机带动传动设备,使平板在镀槽内做上下往复运动,以便搅起槽底的固体微粒,并使它得以均匀、充分地悬浮在镀液中(图 11-5-3)。

这几种机械搅拌的搅拌强度都可以很方便地加以调节。搅拌所需设备比较简单、便宜。但所有机械搅拌方法有一个共同缺点:难以调节和控制在不同方向和不同高度上的搅拌强度,容易产生搅拌不到的死角。固体微粒往往会堆积在这些死角里,使镀液内微

粒的实际悬浮量低于加入镀液中的微粒总量。这将会降低微粒在复合镀层内的含量。

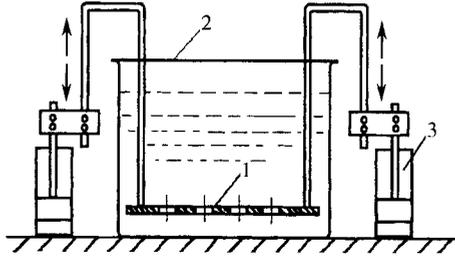


图 11-5-3 板泵结构示意图
1—多孔板 2—镀液槽 3—振动气缸

二、超声波搅拌法

当超声波在镀液中传递时,它的振动会在镀液中产生负压力,撕破镀液,形成空洞,继之又受到正压力而被压缩。反复地膨胀收缩振动,产生高度分散的小气泡,形成强烈的冲击波,并将小气泡汇集到一起,上升至液面而排出。应用高能超声波空化效应和声流效应,可以在液体中很好地分散 $10\mu\text{m}$ 以下的微粉。采用的超声波频率应高于 20kHz 。

超声波搅拌的优点是能使固体微粒在镀液中悬浮得非常均匀。与其它搅拌方法相比,它的搅拌效果最好,因而微粒在复合镀层中分布得最均匀。但是超声波搅拌时的噪声是一种极为有害的污染源,对环境影响较大。另外,当今使用的超声波发生器的功率较大,能量转换效率较低,能耗较大。所以,超声波搅拌方法目前在工业生产中采用尚不普遍。

三、流镀法

该方法是在前两种搅拌方法的基础上添加了循环供液系统,在摩擦电喷镀技术中通常采用这种方法。这种方法可以把分散良好的复合镀液源源不断地输送到镀笔和工件之间,使工件表面接触到的镀液中能够保持较高含量的固体微粒,比较有利于复合镀层的制备。

这种方法的不足之处是复合镀液的消耗量较大(复合镀液必须充满整个回路才能构成循环),而且在更换镀液时,由于循环系统清洗困难,容易造成镀液之间相互污染。

第五节 复合镀层的性能

一、复合镀层强化机理

复合镀层内,均匀地弥散着大量固体微粒,会对晶粒之间的滑移产生阻碍作用,使金属获得有效的强化,产生弥散强化效应。强化效应的高低,主要决定于弥散微粒的直径、含量及种类。

当复合镀层中弥散微粒种类和含量一定时,所产生的强化效应随着微粒粒径的减小而增加。在平均粒径为 1nm (10^{-9}m) 时,强化效应达到最大值,称为“临界弥散度”。为了获得较好的强化效应,要求微粒粒径小于 $0.5\mu\text{m}$ ($5 \times 10^{-7}\text{m}$),最好是在胶体粒子大小(约 100nm) 范围以内。弥散微粒粒径大于 $2\mu\text{m}$,对镀层的强化作用就十分有限了。

在复合镀层中弥散微粒的含量,对其强化效果也有重要影响,通常当复合镀层中微粒含量在体积百分比为 2% 以上时,就可以明显地表现出强化作用。例如 $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层中,当 Al_2O_3 微粒含量达到体积百分比为 2% 时,室温下的屈服强度可以比普通镍镀层提高 4 倍。微粒含量超过 50% 后,部分微粒有可能直接接触,使基质金属在部分区域内成为不连续相。此时,镀层变得疏松发脆。因此,复合镀层中微粒含量和所能获得的强度、硬度存在着一定的界限。一般说来,将复合镀层中微粒含量维持在 $2\% \sim 10\%$ 内比较合适。

根据位错理论,弥散强化是由基质金属中滑动位错与微粒间的切割或绕过作用引起的。这种机制被称为 Orowan 机制(图 11-5-4)。当镀层中微粒含量较低和微粒直径较大时,微粒的间距比较大,位错比较容易绕过微粒,强化效果并不明显。只有镀层中存在大量细小微粒时,弥散强化的作用才较明显。

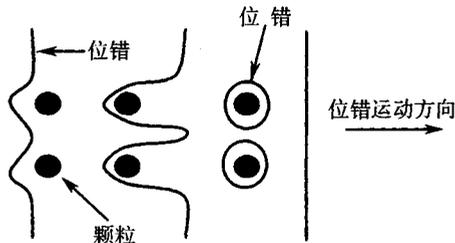


图 11-5-4 Orowan 机制简图

弥散的微粒也影响着复合镀层的高温性能。只要弥散微粒足够稳定,就可以在较高温度下,仍然保持其强化作用。微粒的稳定性,主要取决于两个方面。一个是微粒的标准生成自由焓。标准生成自由焓值越低,微粒越稳定。另一个是微粒在基质金属中的可溶性和扩散能力。该值越低越好。复合电镀中常用的微粒都能满足上述两个条件。因此均匀弥散的第二相微粒,对退火时金属中晶粒的再结晶及晶粒的长大过程,有较大阻碍作用,从而抑制了整个软化过程的进行。

金属在高温下的另一个重要力学行为是高温蠕变。高温蠕变是指金属在恒定负荷作用下,随着时间的增长,变形不断增加。变形的最终结果,可能导致金属的断裂。晶粒内位错的运动分为滑移和攀移。低温时位错运动,多采取滑移形式。攀移是高温下位错的主要运动形式。蠕变的速度主要受位错攀移速度的控制。在位错线上沉积的微粒对位错有钉扎作用,使其既不能滑移,也不能攀移。所以,在高温下,复合镀层的强度和硬度下降较少,开始产生高温蠕变的应力值,也大大提高。

二、复合镀层的性能

对复合镀层的性能,这里主要讨论镀层的内应力、镀层和基体的结合力、耐磨性。

(一)复合镀层的内应力

电刷镀层的内应力通常比冶炼金属大得多。内应力过大会使镀层产生裂纹和孔隙,因而使镀层耐蚀能力下降。内应力太大,还会使镀层从基体上剥落,降低基体的抗疲劳强度。因此,对镀层内应力的控制与对镀层厚度和孔隙率的控制同样重要。通常规定拉应力为正值,压应力为负值。

影响镀层内应力的因素很多,主要有基体材料的初始状态、表面预处理方法、镀液种类、镀层厚度、刷镀工艺参数、镀层中气体含量,以及镀后处理方法等。一般来说,基体材料的初始状态的内应力大,会使镀层的内应力相对较大。例如,在淬火钢表面镀出的镀层比调质钢表面镀层的内应力要大。镀液种类对内应力的影响包括镀液的成分、表面活性剂和添加剂的成分、镀液的pH值、镀液的温度等。合理选择镀液能有效减小镀层内应力。镀层厚度对内应力的影响有一定的规律性。当镀层较薄时,一般是压应力。随镀层厚度的增加,内应力变为拉应力,并急剧上升。达到一定的厚度时,内应力突然释放,镀层产生裂纹。刷镀工艺参数对镀层内应力的影响很大。例如,在低电压,高相对运动速度下刷镀,其镀层内应力必然较高,镀层容易形成裂纹。但电压高,相对运动速度低时,虽然内应力不大,但却造成镀层晶粒粗大、组织疏松。镀层中存在较多的H、N、O等气体元素时,会造成镀层内应力增加,如果镀后进行热处理,可以使大部分气体逸出,镀层内

应力也随之下降。

除上述因素外,共沉积的固体微粒的种类、在镀层中的含量,也在很大程度上对复合镀层的内应力有影响。这是由于固体微粒吸附和镶嵌在阴极表面上,在某种程度上改变了阴极表面上 H^+ 的放电和析出条件,因而影响镀层中的含氢量。而前文已经提到,镀层的含氢量与它的内应力有密切关系。

(二) 镀层与基体的结合力

镀层与基体之间有足够的结合力是保证镀层可靠工作的重要条件。基体金属表面的初始状态,例如清洁程度、粗糙度和活化程度等,对结合力有重大影响。同时,所有影响普通电刷镀层结合力的因素,如镀层质量、刷镀工艺、镀层的内应力等,几乎都会影响复合镀层与基体之间的结合力。

除此之外,紧靠被镀零件表面的镀层中的微粒含量和种类对镀层结合力也有决定性影响。因为复合镀所用微粒多为惰性微粒,难以和阴极表面进行牢固结合。所以,微粒与阴极的结合力远小于金属镀层与基体之间的结合力。随着复合镀层中微粒含量的增加,其结合力将大幅度下降。因此,出于保证镀层与基体结合强度方面考虑,一般选用普通电刷镀层作为基体与复合镀层的过渡。但也应当注意到,如果能充分发挥纳米颗粒表面活性强,吸附性能好的特点,则纳米粉的加入有利于镀层结合强度的提高。这时复合镀层可以直接刷镀到基体金属表面。

(三) 复合镀层的耐磨性

目前在镀层内弥散微粒的目的,通常是为了增加其耐磨性能。影响复合镀层耐磨性的因素,可以概括为外界因素和内部因素两大类。前者包括工作条件、摩擦副的结构尺寸、表面质量、配偶件的材质及加工处理状况、磨料的种类、形状和大小等。后者包括材料本身的各种性能、材料的结构及其内部组分分布的均匀性等。通常,外部因素对材料耐磨性的影响虽然更大些,但可以通过调整实验规范加以控制。因此,这里只讨论内部因素,如复合镀层中的固体微粒的含量、微粒的性能及复合镀层的热处理等,对复合镀层耐磨性的影响。

1. 固体微粒含量

前文曾提到,固体微粒嵌入基质金属后,会阻碍其位错的移动和晶格的畸变,产生弥散强化效应。当固体微粒的直径小于 $1\mu\text{m}$ 时,这种强化作用更为显著。但通常耐磨性复合镀层中固体微粒直径在 $1\sim 15\mu\text{m}$ 之间(用得最多的是 $2\sim 6\mu\text{m}$),而且固体微粒在镀层中的最佳含量为 $15\%\sim 35\%$ (体积百分比),远比弥散强化所需要的含量高,因此,从弥散强化角度来建立耐磨复合镀层模型是不合适的。有人从位移理论角度,通过对复合镀层

中各个组分在不同磨损条件下的作用和磨损实验结果的分析,提出如图 11-5-5 所示的复合镀层耐磨模型。

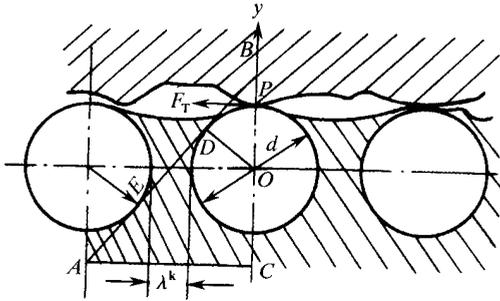


图 11-5-5 复合镀层耐磨模型

假定均匀分散在基质金属中的固体微粒是直径为 d 的圆球。设两颗微粒之间的最小允许距离为 λ^k 。当两微粒间距离大于或等于 λ^k 时,剪切应力的作用面将不会贯穿微粒。如果两颗粒间的距离趋于无穷大,则复合镀层的耐磨性也将逐渐过渡为基质金属镀层的耐磨性。若两微粒间的距离小于 λ^k 并趋近于零,则复合镀层将发脆,共沉积的微粒易于脱落,成为磨料介入摩擦面,使整个摩擦副遭受严重磨损。

设作用于单个的固体微粒上的标准负荷为 P 。摩擦力 F_T 的作用方向是摩擦平面的切线方向,外力的合力作用方向与 Y 轴成 α 角,且 $\alpha = \arctan(F_T/P) = \arctan\mu$ 。最大剪切应力的作用面(沿着该作用面可能发生基质金属的断裂)合力作用的方向的角度 $\alpha' = \pi/4$ 。因此,最大剪切应力与 Y 轴的角度 $\beta = \alpha + \alpha' = \pi/4 + \arctan\mu$ 。从图 11-5-5 看出,最大剪切应力的作用平面 AB 与相邻的两个固体微粒相切在 D 点和 E 点。这时, $\angle ABC = \beta$, $AC = \lambda^k + d$, AC 实际上就是相邻两个微粒的中心距离。经过推导可以求出:

$$AC = (0.7405/a_v)^{\frac{1}{3}} d = d \sec\beta$$

如果摩擦因数 μ 在 0.01 ~ 0.15 范围内变化, β 角在 $45^\circ \sim 54^\circ$ 之间,由上式计算出,微粒在复合镀层中的体积含量 a_v 等于 0.148 ~ 0.255 时,镀层的耐磨性最好。这和实验结果基本上一致。

2. 固体微粒的性能

除了基质金属的机械、物理性质和镀层中固体微粒的含量之外,微粒自身的机械、物理性质及其直径,对镀层的耐磨性也有较大的影响。一般采用直径为 $2 \sim 10\mu\text{m}$ 的微粒形成的复合镀层,耐磨性较好。微粒的直径太小,不易在复合镀层表面出现明显的凸点,支

撑作用不明显。若微粒直径超过 $15\mu\text{m}$, 常常会因为基质金属的支撑强度不够而发生脱落, 影响耐磨性的提高。

当添加的固体微粒为纳米粉时, 复合镀层的摩擦学性能有较大改善。例如, 在快速镍镀层中添加纳米 SiC 粉, 对得到的复合镀层进行了摩擦因数和磨痕形貌分析。从图 11-5-6 可以看出当镀液中 SiC 浓度增加时, 摩擦因数有降低趋势。

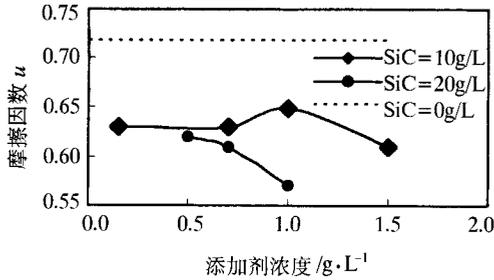


图 11-5-6 Ni—纳米 SiC 粉复合镀层摩擦因数变化

图 11-5-7 为快镍镀层和含纳米 SiC 粉的复合镀层的磨痕形貌对比, 显然, 复合镀层有较好的耐磨性。

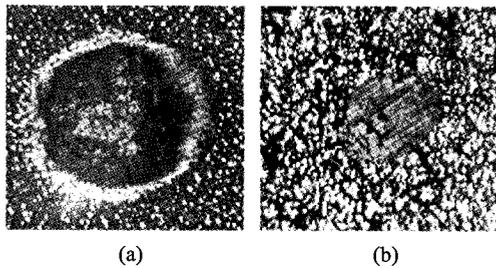


图 11-5-7 磨痕形貌对比

(a)快镍镀层磨痕形貌 $50\times$ (b)复合镀层磨痕形貌 $50\times$

固体微粒的硬度, 并不是越硬越好, 而是必须和基质金属的性质相配合、相适应, 才能取得好的耐磨效果。

3. 复合镀层热处理工艺

复合镀层经过适当的热处理之后, 镀层结构会发生变化, 内应力降低。热处理温度较高时, 固体微粒与基质金属之间可能发生扩散, 形成新的化合物, 镀层的耐磨性也会发生相应的变化。如果热处理温度过高, 有时还会引起固体微粒的分解。例如 Ni-SiC 复合镀层, 在 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 时, 经过几小时的热处理后, 镀层内的 SiC 部分分解, 并向基质金属镍中扩散, 沿着镍与 SiC 微粒的晶界生成 Ni_5Si_2 、 Ni_2Si_2 等一系列组成不同的化合物,

并形成相应的扩散层。这会使微粒与镍的结合强度大大增加,有利于镀层的耐磨性的提高。

根据前文的分析,为了提高复合镀层的耐磨性,可采取如下措施:

1. 选择硬度较高的基质金属。使用镍、钴、铜等基质金属时,虽然可以通过改进工艺操作条件来提高镀层的硬度,但其效果是有限的。目前多采取合金镀层,例如 Ni-Co、Ni-Mn、Ni-Fe、Ni-P 等,代替单金属镀层。这些合金镀层经过固溶强化,可以较大幅度地提高基质金属的硬度和红硬性,增加对微粒的支撑能力。

2. 选择硬度较高、外形接近球形的固体微粒。目前在耐磨复合镀层的研究中,大部分固体微粒是用大块材料经过机械粉碎法制造的微米粉。其颗粒表面通常具有许多不规则的尖角,容易使摩擦副配对材料的表面发生犁沟、刮削等破坏。若选用表面光滑的球形微粒,就可以避免加速其磨损。

3. 选择纳米硬粉。与微米级的硬粉相比,纳米硬粉在改善耐磨性方面有不同的表现。出于制备技术本身的特点,纳米硬粉多为球形(也有针形和片形),其表面比较光滑,再加上它本身尺寸很小,在磨损过程中即使脱落,也可以自动填补到摩擦表面微小的缝隙和凹坑处,增加实际接触面积,减少单位面积上的载荷,而不会成为磨粒划伤磨损面。也有文献报道,脱落下的纳米硬粉在摩擦面中间可以起“微滚珠”的减摩作用。从这个意义上讲,纳米硬粉比微米硬粉更有利于镀层耐磨性的提高。

另外,纳米硬粉本身具有较高的硬度和很好的热稳定性,可以有效地提高镀层的硬度,并能抑制镀层材料的高温软化。其较好的承载能力有利于镀层耐磨性的提高。有研究表明,它的存在对于镀层内位错的移动和微裂纹的扩展有一定的阻碍作用。它还会影响内应力的分布,引起镀层晶粒的细化,并使镀层中的裂纹有减少、变小的趋势。

第六节 复合电刷镀技术应用

目前用电刷镀技术制备复合镀层方面的应用性研究并不多。在这里介绍一些这方面的研究成果。

较多研究显示复合电刷镀工艺对镀层微结构及性能产生较大的影响。如清华大学对 Co-Cr₂O₃ 复合电刷镀层进行了研究。实验中采用酸性钴镀液进行复合电刷镀,并在 Cr₂O₃ 浓度为 400g/L,粒径小于 2μm,刷镀电压为 12V 的条件下,对钴镀液中表面活性剂

对镀层的影响进行了考察。试验表明,如果未向镀液中添加任何表面活性剂,镀层中 Cr_2O_3 微粒含量为 4.0%(体积百分比)。在镀液中含有阳离子表面活性剂时,镀层中微粒含量可提高到 5.2%~7.3%。结构分析结果表明,16 μm 厚的普通钴镀层上就存在着很多纵向贯穿到基体的裂纹,而 $\text{Co}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合镀层在厚达 60 μm ,硬度达 HV630 时也完全没有裂纹。这一结果表明, Cr_2O_3 微粒的加入可以有效降低镀层的内应力,使镀层镀厚能力大为提高。

此外,刷镀电压对镀层显微硬度的影响很小。镀层的显微硬度随着镀层中微粒含量的增加而增大。热处理温度对复合镀层硬度也有影响。热处理温度低于 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,随着加热温度的提高,硬度略有上升;加热温度超过 400 $^{\circ}\text{C}$ 后,硬度明显下降。但经 700 $^{\circ}\text{C}$ 处理后的镀层,硬度仍可达 HV429。可见, $\text{Co}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合电刷镀层具有较好的红硬性,可以作为高温下的耐磨镀层。 $\text{Co}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合镀层的磨损量仅为 3Cr2W8V 模具钢的 40% 左右,而且比 $\text{Co}-\text{W}$ 合金镀层的耐磨性还要好些。在连杆盖模型腔上,对 $\text{Co}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 镀层进行了实效考核。刷镀工艺为:电压 12V,镀液中 Cr_2O_3 浓度为 200g/L,连杆盖模的材料为 3Cr2W8V 钢。结果表明,该模具经刷镀 $\text{Co}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 镀层后的平均使用寿命比未进行刷镀的模具寿命提高约 61%。

其它一些复合镀层应用于实际工况的结果均显示经复合镀层强化的材料的寿命都显著提高。如采用 $\text{Ni}-\text{Co}-\text{ZrO}_2$ 复合镀层(ZrO_2 的粒度小于 10 μm)对某轴承热冲模进行了试验。镀层厚度为 50 μm ,显微硬度为 HV750。镀层经加热到 400 $^{\circ}\text{C}$,保温 1h,进行中温回火后,复合镀层硬度达 HV1000,均高于热锻模的要求硬度 HV478~543。该热冲模经复合电刷镀强化后,在 800 $^{\circ}\text{C}$ 的工作条件下,使用寿命提高了 1~3 倍。采用 $\text{Ni}-\text{Co}-\text{ZrO}_2$ 复合镀层对某刀辊轧锻模(工作温度 1050 $^{\circ}\text{C}$)进行了强化试验。提高其使用寿命 2.5 倍。

第六章 电刷镀应用实例

第一节 大面积刷镀银在国家重点工程中的应用

一、工件情况及方案选择

汇流铜排有 328 块紫铜板,宽 400mm,长度不等。最短的 1005mm,最长的 6570mm,以长的为多。厚度分别为 45、35、30、20mm 四种规格。要求在每块紫铜板的两端搭接部位,即 250mm×400mm 的面积上镀上厚度为 15~20 μ m 银层。这样需累计刷镀 954 个表面,共 6470dm²。要求镀层致密、光滑,与基体结合良好。

紫铜板镀银,可以槽镀,也可以刷镀。经过方案论证认为,刷镀银有三条优点:一是刷镀银不需要大型镀槽,镀液利用率高。二是镀银工作可以在现场进行,不需要长距离运输。在刷镀中不需要挂具,施工方便。三是不镀表面的遮蔽也很简单。完成刷镀的全部费用需 6 万余元,仅为槽度费用的 15%。汇流铜排是进口的,因接头漏镀外方负责赔偿费。由装甲兵工程学院成功完成的这样大面积刷镀银工程在国内尚属首次。

二、刷镀工艺

为了确保工程质量,先进行了实验室试验,总结了低温下刷镀银的工艺特点。现将主要刷镀工艺过程介绍如下:

(一) 烘烤加温

由于刷镀工作是在 1 月份进行的,天气寒冷。因此,必须对紫铜板进行局部烘烤,可

采用远红外电热器贴近铜板刷镀部位进行烘烤,使温度达到零上。

(二)去污遮蔽

用丙酮擦拭,去油泥及灰尘,然后粘贴绝缘胶带,以区分刷镀表面与非刷镀表面。

(三)电净

极性正接,电压 12V。

(四)清洗

用热水冲洗残留电净液。

(五)活化

极性反接,电压 12V。由于工件材料是紫铜板,用 3 号活化液活化,以防止过腐蚀。

(六)清洗

用热水冲洗掉残留活化液。

(七)镀银

极性正接,电压 2~6V。镀笔运动速度为 6~10m/min。刷镀时镀笔要用力压紧工件,并且一笔接一笔按顺序刷镀。镀前银镀液必须预热,使用中亦应保持一定温度,以 20℃ 以上为宜。

(八)擦净烘干

用干净脱脂棉将刷镀表面擦干,然后用热风机将镀层表面进一步吹干。

三、检查验收

在施工过程中,对镀层质量进行 3 次抽查和最终验收,其方法和标准如下:

1. 外观检验。要求镀层致密、光滑、呈银白色。整个表面颜色均匀一致,没有黄斑或花纹。
2. 弯曲和折断试验。在 0.5 μm 和 1mm 厚的铜皮上镀银层,厚度 20~30 μm ,然后反复弯曲。
3. 撕裂试验。

第二节 电刷镀技术在进口大型化工设备维修中的应用

一、故障情况

Z3501 主减速机是化工二厂聚丙烯生产由 8 万 t 改造为 11.6 万 t 新生产线上的关键设备,这条新生产线从日本进口。在日本工程技木人员指导下安装调试完毕即交付中方实际使用。运行 1 个半月后。因减速机主动齿轮轴加工精度低。形位误差超差,轴承型号选择不当,且润滑系统结构不够合理,导致减速机轴承座孔严重偏磨、3526 双列向心球面滚子轴承内圈损并抱轴。该机组每小时生产 5t 聚丙烯,机组停产 24h 就给国家造成 40 万元的损失。

箱体轴承座孔偏磨后测量位置如表 11-6-1 所示。

表 11-6-1 座孔偏磨测量数据

标准尺寸/mm	测量方向	1-1	2-2	3-3	4-4	5-5	6-6
φ230	垂直	+0.35	+0.37	+0.36	+0.37	+0.36	+0.35
	水平	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03

图 11-6-1 中轴承配合面轴向长度 80mm,测量时每隔 10mm 测量一组尺寸,测量结果见表。拆开箱体后测上箱体座孔尺寸 $R = 115^{+0.29}$ mm。

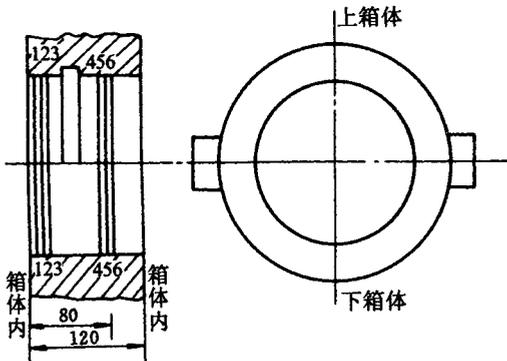


图 11-6-1 箱体轴承座孔偏磨测量数据位置

减速机主动齿轮轴安装 3526 轴承段因轴承内圈抱死在轴上,是采用氧—乙炔气割方法将油承内圈割去的,加上该轴原有的变形,其轴与切割后所测得的径向跳动如图 11-6-2 所示。

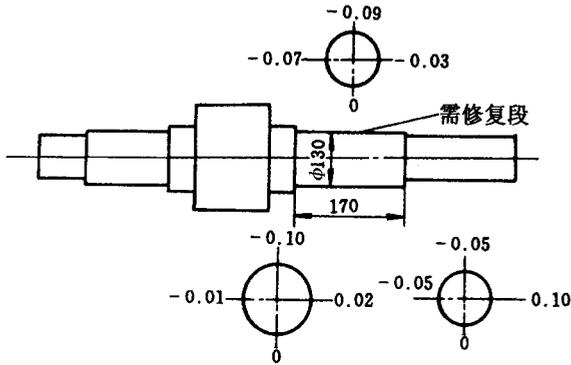


图 11-6-2 主动齿轮轴的径向跳动

二、电刷镀修复工艺要点

(一) 修复箱体

1. 镀前准备和预处理

箱体为铸铁材料,对刷镀部位进行除油、整形和必要的保护,精确测量磨损量。确定电刷镀的最佳工艺参数。镀前准备和预处理是保证修复质量的基础,因而对每一工步,都应力求细致、周到。

2. 刷镀金属镀层

考虑基体为铸铁材料,用快速镍镀层作底层,考虑对轴承座孔的尺寸要求有一定的过盈量,根据经验和镀层的性能,选碱铜镀层作恢复尺寸镀层。由于上箱体座孔的部分磨损较严重,对这些部分采用多层重叠叠敷的方法,当铜镀层在晶粒变得粗大时即停下来用砂布略作打磨,然后按铜基体刷镀工艺重新处理一下,夹一层镍镀层,继续镀铜。为了保证安装精度留下一定的加工余量,镀层镀厚一些,使尺寸恢复到小于要恢复的尺寸为止。

3. 消除形位误差

由于偏磨,座孔有形位误差,特别是上箱体部分,用刷镀技术消除的方法是首先测量出主要有形位误差部位 5~7 个点的尺寸,然后在刷镀过程中重点刷镀磨损严重的部位,并根据形位误差的大小,确定不同点段上的走笔时间。

(二)修复主动齿轮轴

磨削修形为降低磨削修形时轴尺寸减少对轴的刚度和强度的影响,对轴基体的磨削量要尽量小,以消除轴的偏心和微变形为主。

1. 镀前处理和预处理

因轴基体材料是 35CrMo,故可按中碳合金钢电净活化工序处理,把握好活化程度是这一步的关键。

2. 刷镀金属镀层

选用特殊镍作为打底层,经计算,齿轮轴所需恢复的尺寸在 0.16~0.18mm 之间,可选用致密快镍单一镀层的设计。既可恢复尺寸又能保证轴表面的力学性能。在电刷镀过程中每道工序之间都用温水冲洗,起镀时不用偏高的电压规范,并且要保证镀液供应的连续性。

3. 镀后处理

根据该轴的技术要求,刷镀部位在砂纸打磨均匀后仍保持有 0.03mm 的过盈量,并涂抹防锈油保护。

从表 11-6-2 中可知,除了个别点外,大部分尺寸都在标准尺寸公差范围内。

表 11-6-2 箱体座孔偏心修复后的尺寸

标准尺寸/mm	测量方向	1-1	2-2	3-3	4-4	5-5	6-6
φ230	垂直	-0.01	-0.06	-0.08	-0.05	-0.06	-0.10
	水平	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03	-0.03	-0.02

主动齿轮轴修复后经厂、车间两级检验,表面粗糙度低于 $R_a0.4$ (即光洁度高于 $\nabla 8$),从几个方向测量尺寸都在公差范围以内。

整个修复时间,箱体仅用 5h,齿轮轴仅用了 2h,第二天,厂机修车间开始修复后的清理、加工和安装工作,第三天就开车投产,整个修复费用仅为机组停产一天损失费用的 5/1000。而抢回时间,减少停产损失产生的经济效益更为显著。

1988 年 3 月,化工二厂进行小检修,该机组刷镀修复部位镀层结合良好,没有任何故障和缺陷,至 1988 年底,该机组运行正常,没有出现任何故障。

第十二篇

机械镀新工艺、新技术

第一章 机械镀发展概况

第一节 机械镀的诞生

机械镀是 20 世纪 40 ~ 50 年代由美国马里兰州巴尔的摩市 Tainton 公司的 Erith Clayton 发明的一种涂镀工艺。这家公司主要是利用颗粒状金属粉生产片状金属,在工艺过程中,金属粉和钢球一起滚动。Clayton 注意到钢球没有生锈,于是他猜想,钢球上有可能镀上了金属,如果适当地选择化学药剂可以不用电流就使一种金属镀到另一金属上。Clayton 创办了一家新公司,主要提供锤击镀(Peen Plating)技术,开发工艺所必需的化学药剂。历经无数次试验,Clayton 找到了合适的化学药剂,终于使这项工艺技术获得了成功。当时的机械镀工艺,镀一批工件要用几个小时,甚至 8h 才能达到预定的镀层厚度,且金属粉的有效使用率仅为 30%,所以当时不具备工业应用性。由于采用钢球作为冲击介质,每次镀后钢球上也有镀层,必须酸洗后才能作用。之后,锤击镀的改进是使镀一批工件的时间缩短到大约 90min,这一具有伟大意义的突破是由明尼斯达州的 John 完成的。锤击镀的又一飞跃发展是用玻璃珠作为冲击介质代替钢球,于是金属粉的有效使用率提高到 90% 以上。20 世纪 70 年代以后,机械镀逐渐开始在工业发达国家进入了工业应用,而在工业生产中的成熟应用是近 10 多年的事情。

从严格意义来讲,机械镀分为干法机械镀(dry impact plating)和湿法机械镀(wet impact plating)。干法机械镀的研究及应用开发以日本为主,现在太平洋沿岸各国和欧洲部分国家应用。该工艺所用设备类似喷丸的设备,将金属粉末高速喷打到工件表面上,使

机械能在瞬间转化为结合能而形成镀层。它具有防腐、不产生氢脆、无污染、无废水处理的优点。干法机械镀的发展核心是喷覆物料,英国专利 1041620 提到的喷覆物料为钢丸和金属粉末的混合物,锌粉要求杂质(如铅等)的含量不超过 0.2%(质量分数)。钢丸直径 0.4~0.8mm,硬度比锌粉大得多。用这种方法得到的镀层厚度有限,防腐蚀性能也不很理想。日本公开特许公报 12405/72 号提到的喷覆物料是将金属粉末(如锌粉)用有机粘结剂粘结在钢丸表面,钢丸与被镀工件表面碰撞时金属粉转移到工件表面逐渐形成镀层,采用的设备见图 12-1-1。但是这些方法难于获得较厚的镀层并同时使镀层厚度均匀,因此镀层的防腐性不理想。因为单纯的物理碰撞既可以使韧性金属颗粒镶嵌成层,也可能造成点状或局部的剥落破坏镀层的完整性。由于干法机械镀工艺不易控制镀层的厚度和均匀性,喷覆物料的制备方法较复杂,有时必须根据被镀工件的情况决定,于是在大批量的生产应用中还存在诸多的限制。

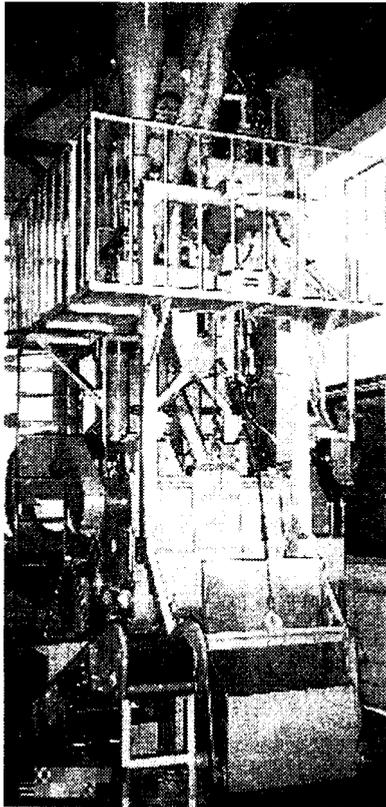


图 12-1-1 干性机械镀主设备

本书将以工艺应用较成功和普遍的湿法机械镀为主,以下将此镀种称为机械镀,对

应的英语关键词为：“mechanical plating”、“mechanical deposition”、“mechanical galvanizing”或“peen plating”、“impact plating”。根据机械镀最终获得的镀层的合金成分进一步分类为机械镀锌、机械镀锌-铝、机械镀铝等。

第二节 机械镀工艺流程

一、国外机械镀工艺

机械镀的镀层形成原理既不同于热镀也不同与电镀,没有高温下的化学冶金反应;也无电镀的外电场作用下的电解沉积效应,全过程在室温下进行。国外的研究者认为形成过程是由比欲镀金属更惰性的金属离子的还原沉积,引导欲镀金属粉的沉积,随后在冲击介质的碰撞作用下“冷焊”(cold welded)到工件的表面上,使得已沉积的各种金属微粒挤压变形进而形成镀层。例如镀锌时采用锡离子引导锌粉沉积,于是锡离子也可以称为先导金属(driving metal)。如果将锡和其他金属离子与铝、锌金属粉同时加入到混合液中,引起铝、锌的共同沉积,则可得铝-锌合金镀层。

国外典型的机械镀工艺流程见图 12-1-2。

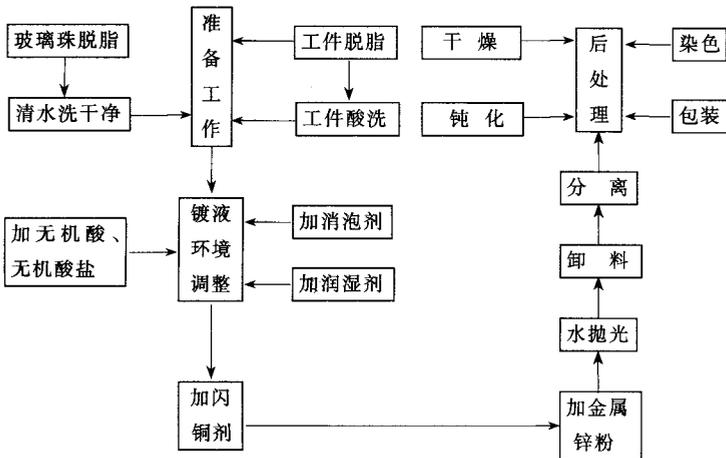


图 12-1-2 国外机械镀典型工艺流程

典型的工艺流程简介绍下：

1. 工件表面清洁化；
2. 向滚筒中装料(工件、水、玻璃珠介质)；
3. 工件表面碱洗或酸洗；
4. 加无机酸、润湿剂和抑制剂；
5. 加入闪铜剂；
6. 加入促进剂；
7. 基层建立；
8. 加入金属粉末；
9. 水抛光；
10. 卸料；
11. 工件和冲击介质分离；
12. 铬酸盐钝化；
13. 干燥；
14. 其他要求的表面后处理。

目前国外应用较多的是机械镀锌工艺,应用较广的是美国工艺,其特点是:工件镀前经硫酸铜处理形成铜层,称为“闪铜”。随后加入锡盐在铜层上沉积出一层锡层,在此基础上加入柠檬酸、柠檬酸氢、聚氧乙烯乙二醇等复合的保持性活化剂,然后逐次加入金属锌粉和亚锡盐,逐渐形成镀层。

国外工艺的特点是在镀锌前对于钢铁零件进行镀铜处理,采用有机酸和有机酸盐为保持性活化剂,使用高发泡性的表面活性剂,一般必须加入消泡剂。

二、国内机械镀工艺

国内机械镀工艺研究开发的初期受到国外的影响,20世纪90年代出现了一些类似美国工艺的机械镀锌工艺,主要特点是采用了国产化的原料。在工业应用中存在一些不稳定的现象,尤其是 $30\mu\text{m}$ 以上的中、厚镀层,金属粉有效使用率低,镀层有剥落现象。同一时期一些研究者开发出国内自己的机械镀锌工艺,并开始了关于机械镀原理的研究,将对机械镀定义为:金属微粉在物理、化学的吸附和沉积作用下,在被镀件表面形成镀层,机械碰撞力使金属微粉变形并使镀层结构致密化。20世纪90年代中期国内的机械镀锌工艺进入工业应用,至今运行情况良好。国内工艺属于少锡盐沉积工艺,其特点是:无预镀铜处理,用无机酸及无机酸式盐控制镀液的 pH 值,采用多种表面活性剂复合成低泡沫保持性活化剂,以及采用无锡离子的金属盐为复合沉积剂。镀锌过程中滚筒中不会

出现大量的泡沫,所以不需加入消泡剂,也不必像国外的设备那样必须加长镀桶的轴线长度以防止泡沫溢出,降低了镀桶容积的有效使用率。

国内的典型工艺流程见图 12-1-3。

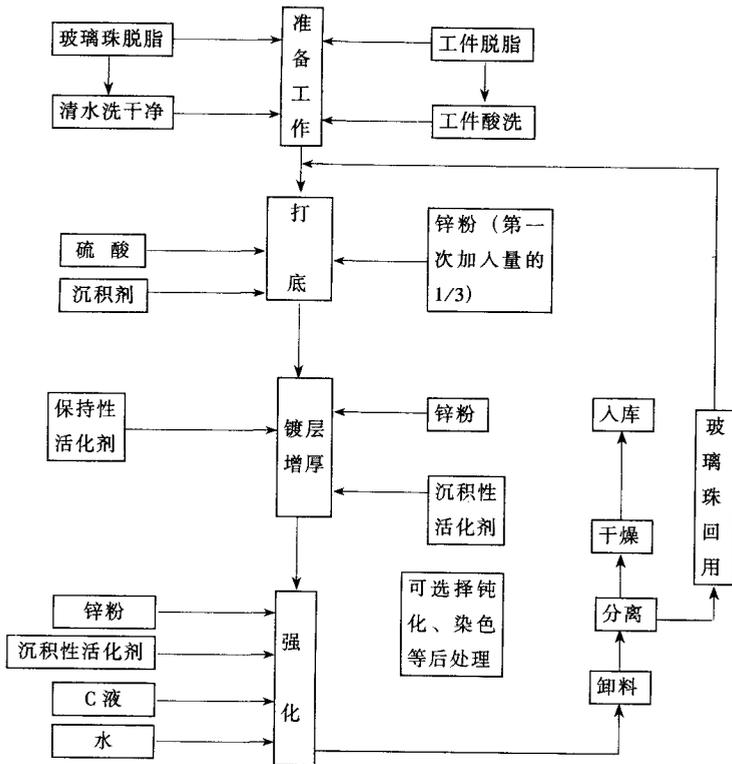


图 12-1-3 国内机械镀锌典型工艺流程

国内典型工艺的简介如下：

1. 工件表面预处理(脱脂、除锈)；
2. 向滚筒中装料(水、工件、玻璃珠介质)；
3. 加入无机酸(调整镀液环境)；
4. 基层建立(金属粉和少量沉积活化剂)；
5. 加入保持活化剂；
6. 镀层循环增厚(金属粉、沉积活化剂)；
7. 水抛光(强化)；
8. 卸料；
9. 工件与玻璃珠分离；

10. 按要求进行表面后处理。

第三节 国内外机械镀应用

机械镀最早应用于汽车和航空制造业的高强度钢铁紧固件上,作为电镀锌的替代品,避免了镀后的氢脆问题;对于需要厚镀层的电力、船舶、交通设施构件,其中的紧固件和其他较小零件采用机械镀锌代替热浸镀锌,也是产品配套中的一个很好的选择,可以避免镀层不均匀、工件之间的相互粘着,镀后螺纹淤塞等弊端。

工件能否用机械镀进行表面处理要视其尺寸和形状而定。一般长度小于 300mm,质量小于 0.5kg 的工件适合于机械镀。再大些的工件虽然也可以加工,但会因装载量少而影响生产成本。带有盲孔和深凹槽的工件不适合于机械镀。镀锌层的厚度可以依零件的防腐蚀要求而决定,能较好地实现防腐蚀使用功能和生产成本的合理控制。在美国的 ASTM 标准中将机械镀锌的锌层厚度范围规定为 $5 \sim 135 \mu\text{m}$,并分为若干个等级,我国机械部标准中则规定厚度范围为 $5 \sim 110 \mu\text{m}$,分为 11 个等级,由需方按零件服役的环境和期限选定厚度等级,厂家按要求的厚度加工。例如,镀层厚度小于 $24.5 \mu\text{m}$ 的机械镀锌(“mechanical plating”),最适合的工件主要有射钉、螺钉、螺栓、螺母、垫片、J 形螺母、U 形夹、自攻螺钉等。镀层厚度为 $40 \sim 110 \mu\text{m}$ 的机械镀锌(“mechanical galvanizing”),适合的工件有建筑用螺栓、垫片、螺母、环链、线路金具和可锻铸铁管路连接件等。

可以进行机械镀的金属基体有许多,包括碳素结构钢、低合金高强度钢、优质碳素结构钢、合金结构钢、可锻铸铁、灰铸铁、粉末冶金件、黄铜铸件、青铜铸件、烧结铜件以及粉末冶金的铁氧化物。

一、国外机械镀的应用

国外机械镀有近 50 年的历史,在工业中成功应用也有近 20 年的历史。机械镀的应用比较广泛,涉及到汽车制造业、建筑行业、小五金、农业、一般工业应用、日常生活等很多领域,见表 12-1-1 及图 12-1-4~图 12-1-7。

表 12-1-1 国外机械镀的应用领域

汽车制造业	安全或紧急制动的构件(ABS)防自锁刹车系统,刹车抱紧箍,方向控制系统配件,座位固定螺栓,门锁,电连接件,轴承盖、轴承套等。见图 12-1-4。
-------	--

一般工业应用	装卸机上的应用,原子核反应堆的紧固件,化工厂的结构件或服务期限长的零件,焊接的紧固装置,短的带、棒材、管件,电极端子五金件,农用工具或掘土器械的五金件,电力或配电装置零件上,舰船锚链、承重环链。见图 12-1-5。
小五金	六角头螺钉,菲利普斯式螺钉头,垫片、钟、风铃配件、锁片、齿形片等,号码牌、铆钉、射钉,U形螺栓、柱形螺栓、T形螺栓,麦克风声音控制器,扬声器用弹簧、夹子。见图 12-1-6。
建筑行业	建筑螺栓、螺母、垫片(桥梁、护栏构件、高速公路护栏、天桥、露天运动场或舞台),甲板螺钉,自攻螺钉,或其他钢结构、屋顶紧固件,温室或农用暖棚连接件,声效好的天花板,弹簧钢紧固件。见图 12-1-7。

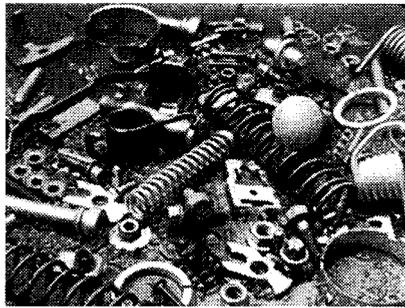


图 12-1-4 机械镀汽车零件

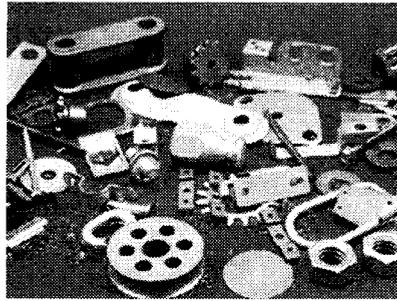


图 12-1-5 机械镀紧固件和小配件

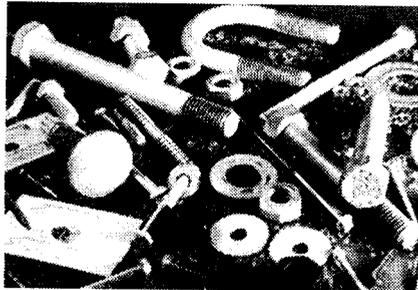


图 12-1-6 机械镀小五金件

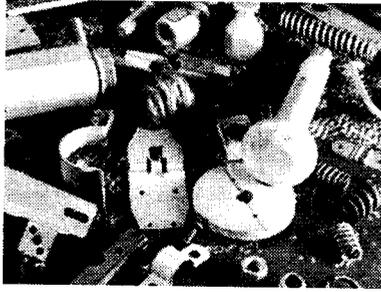


图 12-1-7 机械镀建筑结构配件

在国外,机械镀的产品已进入工农业生产的各个领域,并成功应用于军事领域。随着其应用的不断成熟发展,制定了许多与机械镀有关的标准。在美国有关机械镀的标准主要有:ASTM B 635、B 695、B 696、B 816, MIL C 81562, SAE-AMS-C 81562, AASH-TOM298、M299, RR-C271B, FF-T-791, FF-N-105B。这些标准主要来自政府管理机构、技术规格管理协会和一些建筑公司、私人企业和 StateDoT(美国 TK 州的运输部)。例如,在国际上享有盛名的 GM(通用)、Ford(福特)、Chrysler(克莱斯勒)等汽车公司都制定了有关机械镀的企业标准。MECHANICAL GALVANIZING 的标准和热浸镀 ASTM A 153 的标准一致。其他国家如日本、法国、德国、加拿大也有相应的机械镀标准。由于国外的标准化工作比较完善,有关机械镀的各种标准随着工艺的发展和市场的变化都在不断地发展、完善。标准的制订和实施反映了该镀种的工业化规范程度,为制造商和采购商之间建立了产品用途和品质判别的依据。

根据对国内外 30 年的专利、文献和工业产品的情况分析,机械镀将主要向镀层的合金化方面发展。在机械镀薄镀层(Mechanical plating)锌、铝、锡、镉、铜单金属镀层的基础上发展了多种金属合金化的机械镀,如锌-铝、铝-锌、锌-镉-锡、锌-镍、锌-铁、锌-钴,目的是提高镀层的耐蚀或耐磨性。其中工业应用的重点是锌-铝合金镀层,将广泛应用于建筑、道路、电力、汽车、五金和家电行业。目前美国和日本在合金化方面的研究较多,但是在工艺理论的研究上受传统理论影响较大,应用工艺研究突破不大。其表现为金属粉的使用率低(低于 90%),沉积过程不稳定,合金元素的沉积比例与预定比例差别较大。在机械镀厚镀层(Mechanical galvanizing)方面,国外主要应用的还是锌镀层。

国外机械镀零件镀层的后处理是比较完善的,在相应的标准中做了明确的规定。例如,机械镀锌层通过铬酸盐钝化可以得到黄色、光亮、橄榄绿、黑色等颜色,通过染色可以得到蓝、绿、红、橙、紫、黑等多彩的外观。

二、国内机械镀的应用

我国的机械镀工艺发展稍晚,只有十几年的历史,机械镀在工业上的成功应用是近几年的事情。目前国内在生产上成功应用的是机械镀锌工艺,主要有两种:美国工艺的转化型和昆明理工大学工艺。20世纪80年代末期,我国先后有广东、云南、天津、四川的几家科研单位投入人力、物力进行机械镀锌的工艺及理论研究。1992年昆明理工大学和云南省成套设备局联合研制出我国第一台采用液压无级变速传动、工业PC机控制装卸料和药剂加入的机械镀锌成套设备,实现了从镀件装入、镀锌、分离、工件干燥和废水回用的全过程的自动化生产。该机由于设备成本太高(30万元)和当时机械镀的加工订货量太少最终没有形成发展,尽管如此它使人们开始意识到机械镀锌对传统镀锌工艺的挑战性。以后,国外公司的机械镀锌技术开始进军我国,但是因其设备、工艺及原料的价格更高(小型设备约40万元一套),原料专卖,主要技术保密,虽有一两个厂家引进该技术,但运行状况不尽人意,最终没有被国内的客户接受。以后的几年里,国内的一些院校和科研单位分别研制机械镀工艺及设备,但是没有得到大范围的应用推广。

20世纪90年代中期昆明理工大学研究的机械镀锌工艺摆脱了国外机械镀的活化—沉积原理,使工艺操作更加简便。针对国内的工厂情况,于1996年研制出适合于国内应用的通用型机械镀设备(JDX100-2),该设备具有无级调速的镀筒,可 360° 正反向翻转以满足不同位置装卸料的要求,并能在 $20^\circ \sim 60^\circ$ 之间循环摇摆匀料,满足了机械镀的主要功能。设备占地 2m^2 ,能耗约 3.4kW ,生产率为 $200 \sim 300\text{kg/h}$,价格仅为4万元。由于功能全,产品质量和生产效率高,运行几年来得到用户的好评。由于原料实现全部国产化,设备的性能和价格也适合我国的经济水平,在工艺技术、镀件质量、设备功能及生产成本等方面,逐渐在国际市场上形成了较强的竞争实力,使得沿海各省近年国外委托加工的机械镀产品数量逐年上升。

国内的机械镀锌主要应用于小五金件(如螺栓、螺母、垫片、射钉、环链、铰链、农用暖棚搭扣、水暖管接头等)的表面防腐,见图12-1-8。这些五金件主要出口到欧洲、美国、澳大利亚等地方。

我国内地和沿海的经济差距非常大,私营企业在沿海发展迅猛,规模不断扩大,其中小五金件的市场广阔(浙江永康和河北永年是我国的小五金和标准件基地)。从世界范围来看,发达国家正在将机加工行业转移到发展中国家,近年来国内承接的机电产品委托加工出口逐年增加,这有利于扩大机械镀的市场。在国内经济和国际经济的接轨之际,再加上我国第一部关于机械镀锌的标准(钢铁制件机械镀锌 JB/T 8928—1999)的颁

布,机械镀锌会全面进入市场,广为国内外的认可,成为金属表面处理行业的一个新秀。

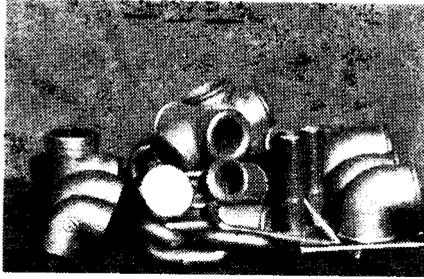


图 12-1-8 国内生产的机械镀锌产品

第四节 其他机械镀锌和锌合金工艺

一、强酸加惰性金属盐法

此法的特点在于用强酸保持镀液的 pH 值,使工件和锌粉处于活化状态,用比锌更惰性的金属盐(如锡盐、铅盐)作为添加剂促进锌粉的沉积,配以一定量的分散剂和缓蚀剂。当工件放入这种酸性的混合溶液中,镀液中最初含有的药剂浓度为每 9.29m^2 (100ft^2) 被镀面积 400g 强酸, $10 \sim 80\text{g}$ 金属盐,工件上获得一个薄的基层后,加入锌粉和连续活化剂逐渐增厚镀锌层,用量为每 453.6g (11lb) 金属粉 $20 \sim 150\text{g}$ 强酸或酸式盐, $1.0 \sim 20\text{g}$ 可溶性惰性金属盐及适量的缓蚀剂。美国 David W. Erismann 申请的专利(US Pat No4389413)中提供了以下应用实例:

526kg (1160lb) 公称直径为 $3/4\text{in}$, 长 2.5in 的螺钉 [0.00645m^2 (232in^2)] ,浸入硫酸基的清洗剂中清洗,装入到一个与水平轴线为 20° 放置的 1.94m^3 (60ft^3) 多边形镀桶中,加入等体积的玻璃珠,随后加料:

(1) 1688g 含有 99.7% 的 66 度硫酸的酸性抑制剂和 0.3% 的“R”添加剂,混合 2min。

(2) 663g 含有 43.9% 的 66 度硫酸, 23.1% 硫酸铜, 33.00% 的氯化钠使工件上沉积出一层均匀的铜层,混合 5min。

(3) 304g 含有 55.9% 的 66 度硫酸, 15.1g 20M 聚乙二醇, 23.0% 的氯化亚锡和 6% 的“R”添加剂, 142g 锌粉, 5min 后把 10.43kg 锌粉按每次 350g , 间隔 1.5min 分 10 次加入镀

桶中,然后再按每次 870g,间隔 3min 分 8 次加入镀桶。此外,每次加入锌粉时加入如表 12-1-2 所示药剂。

表 12-1-2 药剂及加入量

药剂	加入量
硫酸氢钠	13.14g/100g 锌
惰性金属盐	2.2g/100g 锌
20M 聚乙二醇	0.73g/100g 锌
"R"添加剂	0.15g/100g 锌

注：“R”添加剂是该专利使用的专用活化剂。

最终得到外观好,附着均匀,厚度为 60~65 μm 的镀锌层。

此工艺的适应性较好,而且以工业硫酸为酸性维持剂,生产成本较低,但是加料的品种和次数繁杂容易搞错,镀层色偏灰,有缓慢变色发乌的现象。

二、柠檬酸、活化剂料棒法

采用柠檬酸为镀液的酸性保持剂,用高分子量的聚乙二醇(Carbowax 20000)为分散剂,把活化剂的各组分混合制成固体的料棒或料块,操作中按量加入这种料棒/块,它们在镀液中逐渐溶解将各组分释放出来,从而使镀液中的各组分浓度能保持在一个较佳的范围。较典型的配料含有柠檬酸、柠檬酸铵、聚乙二醇、惰性金属盐、酒石酸和硬酯酸,硬酯酸的作用主要是使料棒/块便于成形。采用这种料棒和块可以减少加料操作中的麻烦,但料棒/块必须有专门的厂家生产。其实把上述原料配制为水溶剂按量加入,生产中也是方便的(国内有如此应用的,只是水溶液中没必要再加硬脂酸)。以下为美国 John G. Simon 发明的专利(US Pat M3328197)中提供的应用实例:

11.34kg(25lb)去除毛刺的铆钉,在酸中清洗并浸硫酸铜溶液后,放置在振动、转动式滚筒中。加入 11.34kg(25lb)玻璃珠,加水浸没工件,加入 624g 锌粉和二根 0.112 4kg(40z)的活化剂料棒,每个含 90 份柠檬酸,10 份柠檬酸铵,2 份聚乙二醇(Carbowax20000),2 份硫酸亚锡和 2 份硬酯酸。然后转动滚筒 30min,得到光亮的、厚度为 25~57.5 μm 的镀锌层。

这类工艺的应用较广,生产成本略高于硫酸工艺,在镀锌过程中水温的高低会影响到金属沉积的速率,料棒/块中各组分的溶解也与此有关。此外结晶组织较粗,表面易出现团粒状锌点。

三、铝、锌、锡共同沉积

采用一些电化学的措施,用机械镀的方法在小零件上获得共同沉积的锌、铝、锡层,使其耐腐蚀性能胜过机械镀锌和镉,附着性超过一般的机械镀锌。这是一种性能较好的镀层,在工艺控制中,其主要环节是把锡离子与铝、锌同时加入到混合液中作为一种先导金属(driving metal),引起铝、锌的共同沉积。混合液的pH值保持在4以下,可以采用硫酸、盐酸或柠檬酸,以及它们的混酸。美国 Lester G. Coch 申请的专利(US Pat No4880132)中提供了以下应用实例:

在一个 0.37m^3 (13ft^3) 的斜翻转桶中,加入 181kg (400lb) 公称直径为 $3/4\text{in}$ 的粗牙或细牙碳钢渗氮六角螺栓, 136kg (300lb) 玻璃珠,加热到 25°C ,加入 8.2kg (68oz) 6度硫酸和 316.75g (0.7lb) 五水硫酸铜, 340.2g 1qePal 。镀桶转速为 0.0135m/s ($160\text{in}/\text{min}$), 6min 后加入 190g 硫酸亚锡、 600g 细浮石、 36g 锌粉、 12g 铝粉。再加入 141.75g (5oz) 铝粉 2.72kg (6lb) 锌粉和 150g 硫酸亚锡,以 4min 为间隔分别加入5次,最后一次加料后继续转动 15min 。镀层测厚为 $50\mu\text{m}$,含有 87% (质量分数,下同) Zn 、 $5\% \text{Al}$ 、 $8\% \text{Sn}$ 。

这种工艺已经摆脱了早期机械镀盲目依赖碰撞力来形层的观点,也从参考电镀用配料控制结晶的用料思路中走了出来,找到了机械镀形层结晶的初步规律,注重原料在混合液中的电化学行为,从加料上给予控制,是最有发展前景的工艺方向。

四、锌-铝合金镀

由于热浸镀中 Galvanizing 合金在防腐蚀效果上的优良表现,锌铝合金镀受到重视。而采用机械镀来获得锌-铝或铝-锌合金层则是一种更为便捷的方法。改变加入的金属粉和添加剂,即加入铝粉和促使铝沉积的促进剂,最终可以获得铝、锌合金层。美国 John J. Grunwald 发明的专利(US Pat No4800312)中提供以下应用实例:

2.5kg 钢制螺钉镀前处理后,加入 8g 锌粉、 10g 铝粉、 3.6g 氟化氢氨、 2.4g 氧化亚锡,转动 5min ;再加入 3g 锌粉、 12g 铝粉、 2.4g 氧化亚锡,转动 5min ,此间加入 20% 的硫酸,使pH低于2,最后加入 2.4g 硫酸铜转 10min ,获得含 Al 、 Zn 、 Cu 、 Sn 的合金镀层,镀层耐腐蚀性能为:盐雾试验 ($5\% \text{NaCl}$) 168h ,纯化后 504h 。

由以上几例能看出机械镀可以是以锌为主的含有锡的镀层,也可以是锌/铝,锌/锡,锌/镉或其他几种合金形成镀层。镀层的形成既产生于物理和化学的吸附沉积作用又与机械碰撞造成的镶嵌成形作用有关。

第二章 机械镀锌新工艺

第一节 机械镀锌应用工艺

机械镀锌是近年来进入工业应用的新型镀锌工艺,由于所用原料无毒性,环境易治理,可实现生产过程无工业污染,镀后无氢脆和退火软化现象,可满足高强度零件的使用要求,例如汽车的高强度紧固件、射钉、高强度环链;镀层的厚度可以根据需要通过加料量控制,生产中可依零件的防腐蚀要求选择适合的厚度,实现防腐功能与生产成本的合理控制。此外,工艺的动作原理使得专用设备容易实现机械化生产和自动控制,近年来许多工业发达国家在高强度紧固件和一些小五金制品上逐渐采用。

最早的机械镀锌,工件要处理近 10h 才能形成镀层,而金属锌粉的有效使用率仅达 20%。现代的工艺可以在 30 ~ 60min 内完成镀层的形成,而金属粉的使用率可达 90% 以上。在美国的 ASTM 标准中将锌层的厚度由 5 ~ 135 μm 分为若干个等级,由需方按零件服役的环境和期限选定厚度等级,厂家按要求的厚度加工。一般情况下在国外将锌层厚度在 24.5 ~ 88.9 μm (0.001 ~ 0.0035in) 的机械镀锌称为“Mechanical galvanizing”,在用途上试图代替热浸镀锌;5 ~ 24.5 μm (0.0002 ~ 0.001in) 称为“Mechanical plating”,用于代替电镀锌的产品。

机械镀锌的工艺有许多种,按施镀时的环境状态分有湿法和干法;按保持性活化剂的用酸种类分有无机酸和有机酸;按设备的原理又可分为旋转滚筒式、三维机械振动式、磁力振动式、喷涂式等,其中旋转滚筒式是应用最普遍的设备。为了叙述的明确性,根据

目前工业应用最广泛的工艺方法和设备,我们暂且将机械镀锌工艺过程定义为:在室温下将经过预处理的工件加入到一个可以绕轴线旋转的滚筒中,并加入一定量的水和冲击介质(玻璃珠),然后根据预定的镀锌层厚度加入保持性活化剂,锌粉和沉积活化剂,滚筒转动的过程中由于吸附、沉积和机械碰撞力的共同作用,锌粉在工件上沉积并逐渐形成镀层。

在机械镀锌的定义中,完成镀锌的主要设备为旋转式滚筒,预处理指对工件进行脱脂、除锈或者预镀铜处理,保持性活化剂指由有机酸或无机酸,以及它们的盐为主要原料组成的具有使金属粉保持吸附、沉积活性的添加剂。例如美国工艺中一般是采用柠檬酸、柠檬酸铵、酒石酸等有机酸和它们的盐作为保持性活化剂的主原料,或者以复合的表面活性剂及适量的无机酸保持镀液的pH值在1~2,形成一个酸性的活性环境;沉积活化剂一般是含有比欲镀金属更惰性的金属离子的金属盐,例如机械镀锌可使用亚锡盐或其他金属盐促进锌粉在工件上的沉积。

根据上述定义我们按金属锌粉活化、沉积成层的活化原理将机械镀锌工艺分为两种:

一、锡盐沉积工艺

美国工艺及在我国的转化工艺,其特点是:工件镀前经硫酸铜处理形成预镀铜层,称为“闪铜”(flash copper)。随后加入锡盐在铜层上沉积出一层锡层,在此基础上加入柠檬酸、柠檬酸氨、聚氧乙烯乙二醇等复合的保持性活化剂,然后逐次加入锌粉和锡盐,逐渐形成镀层。这类工艺目前出现的问题是:柠檬酸系的活化剂活化性弱,在溶液中不易稳定,使得工艺周期长,镀层达到25~30 μm 以上后锌粉的沉积率下降,锌粉利用率低。锡盐作为锌粉沉积的主要促进剂,造成镀层的结晶粗化,甚至在外表上出现明显的点疤。此外该工艺原料的成本较高,尤其是亚锡盐的价格高,用量多时使生产成本升高,铜层可能降低锌层与工件基体的结合强度,30 μm 以上镀层较明显,但对薄层镀能提高其表面光亮度。

二、少锡盐沉积工艺

其特点是:无预镀铜处理,仅加入少量的硫酸使镀液的pH值为1~2。加入锌粉和少量的锡盐形成锌-锡基层(1~2 μm)。再加入由几种表面活性剂合成的保持性活化剂,形成稳定的沉积环境。随后交替加入锌粉和无锡盐复合沉积剂,逐次增加厚度。将单位时间段内每次加料欲增加的镀层厚度称为加料强度,加料强度可以始终保持在(5~10) $\mu\text{m} \times (3 \sim 5) \text{min/次}$ 。由于活化剂活性高,保持时间长,使沉积过程稳定快速,无锡盐沉积

剂使结晶细化,结合强度增加。这种工艺是国内研究发展的,已于1995年以来在多个工厂运行。

这种工艺采用非离子表面活性剂与阴离子类表面活性剂复合制成保持性活化剂 A (以下简称活化液 A)。活化液 A 能在新形成的镀层表面与溶液之间形成微电场,使这一表面与溶液中的锌粉团始终保持相反的电位,可以造成锌粉团在数秒钟内就在工件表面上形成松散的吸附。由于表面活性剂只作用于新形成的镀层和溶液的两相界面,不讲入镀层的内部,不会出现明显的消耗,因此,在镀锌过程中新形成的表面的吸附能力不会产生波动。复合的表面活性剂在酸性溶液中非常稳定,可以用少量的无机强酸直接调整溶液的 pH 值。排除了有机酸及盐在溶液中分解造成的活性不稳定的现象,同时也使成本下降。此外,采用非锡类金属盐与无机酸式氨盐复合成沉积性活化剂 B (以下简称活化剂 B)。活化剂 B 中的金属盐分解出金属离子与锌粉聚积为 0.1~0.5mm 的小团,再由无机酸式盐水解后产生的氨基的络合作用使金属离子和锌粉络合为带电的大分子团。在活化液 A 中的表面活性剂的作用下被镀表面与大分子团形成相反的电位,进而发生大分子团向被镀表面定向的吸附和沉积。这一作用在数秒钟内即可发生,因此,在每次加料后的 30s 内 90% 以上的锌粉吸附和沉积完毕,当以一定的时间间隔定量加入锌粉和活化剂 B 就可以形成一种间歇式的使镀层稳定增厚的过程。其工艺过程如下:

(一) 镀前准备

将脱脂、除锈后的被镀工件放入镀筒,加入玻璃珠和水,转动镀筒。加入适量的硫酸使 pH 值为 1~2,保持镀筒转动的线速度约为 60m/min。耗时约 3min。

(二) 预镀基层

加入少量的锌粉(计量为 1~2 μm)和锡盐,在工件表面上形成一层白亮的锌-锡基层。耗时约 5min。

(三) 镀层增厚

首先加入活化剂 A,为锌粉的沉积提供一个活性环境,镀筒转动的线速度约为 40~50m/min。分次加入锌粉和沉积剂 B,根据镀锌层的厚度要求逐次加料增厚,每次的间隔时间为 3~5min。20 μm 以内的光亮薄层镀加料强度为 5 μm × 3min/次;30 μm 以上的厚层镀加料强度为 10 μm × (4~5)min/次。例如,15 μm 镀层耗时 9min,60 μm 镀层耗时 24~30min。

(四) 滚光强化

在镀桶中适当的添加玻璃珠和水,转动 3~5min 使镀件滚光后即可出料,将工件和玻璃珠分离,玻璃珠返回使用。全过程耗时:15 μm 镀层约 20min;60 μm 镀层约 37~

43min。

(五) 镀后处理

镀后的工件烘干或晾干水分即可入库。除需方要求外一般不进行钝化处理。

上述工艺已在工业生产中运行 7 年,以 $\phi 3.6$ 规格的出口射钉为例,每吨射钉被镀表面积为 135m^2 ,镀锌层厚度 $10\mu\text{m}$;又如 M10 的螺栓,被镀表面积为 $62\text{m}^2/\text{t}$,镀锌层厚度为 $60\mu\text{m}$ 。采用 JDS100 - II 机械镀设备,额定功率 3.4kW/h ,装料量 $150\text{kg}/\text{次}$,操作工人 2 名,其生产率和成本见表 12 - 2 - 1。

表 12 - 2 - 1 机械镀锌生产率和成本表

产品	镀前处理	生产率 (kg/h)	成本构成(元/t)					合计 (元/t)	平均成本 [元($\text{m}^2 \times 10\mu\text{m}$)]
			锌粉	活化剂	其他	电费	人工费		
射钉 $10\mu\text{m}$	机内	200	135	121.1	30	9.35	37.5	332.95	2.466
	机外	300				6.23	25	317.33	2.35
螺栓 $60\mu\text{m}$	机外	200	351.51	144	30	9.35	37.5	572.39	1.539

注:以上计算为基本的成本,因各厂情况不一,管理费、税收、折旧等均未计入。

机械镀锌的工艺流程图如图 12 - 2 - 1 所示。

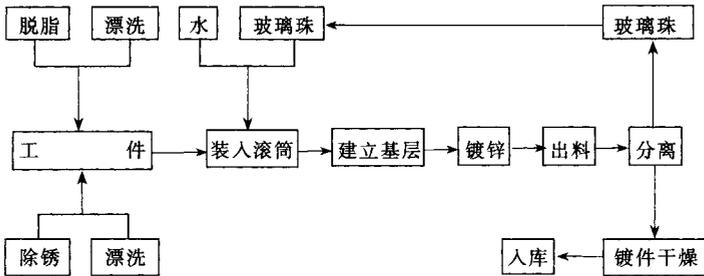


图 12 - 2 - 1 机械镀工艺流程

以下将按各工艺步骤介绍。

第二节 镀前处理

镀前处理的目的是去除被镀工件表面的油污、氧化皮等杂质,暴露出被镀件的基体

表面,以保证将形成的镀层牢固地结合在基体表面上。机械镀锌的镀前处理与电镀大致相同,主要是脱脂、除蜡、除锈及其他杂物,或者按某些工艺的要求再进行预镀铜处理。

一、脱脂、除蜡

需要进行机械镀锌的零件,主要是钢铁质的小五金件。零件一般使用碳素结构钢的棒料、型材和板材制成,这些材料表面一般有防锈油和一定程度的氧化和锈蚀,在加工过程中也会粘上油污,因此必须除去零件上的油污。

油污分为两类:动、植物油和矿物油。动、植物油可用热碱液与其作用产生皂化作用,形成溶于水的肥皂脱离零件表面;矿物油,可用乳化方法去除。皂化作用是动、植物油中的硬脂酸与碱发生反应,生成溶于水的硬脂酸钠和甘油。乳化是在含乳化剂的溶液中进行处理,乳化剂是表面活性剂,它吸附于金属与溶液间的界面,憎水基团向着金属表面,亲水基团向着溶液,使金属与溶液界面的张力降低,润湿性增加,对粘附的油膜起到排挤的作用。吸附在油膜与溶液间的乳化剂使界面张力降低,增加溶液与油膜的接触面,使油膜破裂为小油珠,乳化剂的憎水基团向着油珠,亲水基团向着溶液防止了油珠的聚集,使其成为乳浊液,油膜脱离金属表面。具体的操作方法可以参考电镀的脱脂工艺,但是,脱脂的溶液中应避免使用含有阳离子表面活性剂的清洗剂,因为残留的阳离子表面活性剂带入机械镀锌的镀桶会改变锌粉沉积的极性,影响沉积速度和效果,一般说来添加非离子类表面活性剂较好。

精制螺栓、螺母以及用冷轧板制成的零件或者其他经过冷拔、冷加工的零件上,往往涂有防锈油或防锈蜡或残留有加工润滑冷却液,这些粘附在零件上的残留物中含有氯化石蜡。氯化石蜡不溶于水,采用皂化和乳化都不能除尽,它会严重地影响镀层与基体表面的结合性,造成镀层成片的剥落。目前能彻底去除氯化石蜡的方法是氧化法,因为氯化石蜡在 120°C 以上温度会自行分解。在实际生产中为保证将工件都加热到 120°C 以上,加热炉温应控制在 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

工件表面的脱脂也可以采用电解法、超声波等先进的方法,表面工程手册上有专门介绍。

二、除锈

脱脂后的工件经过漂洗后进行酸洗除锈。简单的酸洗方法可以用硫酸和盐酸的混合酸洗,两种酸的总量占溶液的 $20\%\sim 35\%$,视工件的锈蚀程度决定。溶液中应加入适量的缓蚀剂和非离子表面活性剂,以防止过酸洗和增加溶液对工件表面的润湿性。采用

这种方法除锈后的工件可以不必漂洗直接进入镀桶。

除锈也可以在镀桶中进行,将工件装入镀桶后,装入玻璃珠、水和适量的酸洗液,转动镀桶直至工件上的氧化皮去除干净。然后倾倒镀桶将残液倒出,加入清水漂洗 1~2 次,即可转入下工序。该法效果较好,但多占机时而且酸洗液耗量较大,对于一般方法除锈效果不好或轻微锈蚀时可用此法。

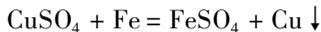
如采用喷丸、喷砂等机械方法除锈的工件可以直接入镀桶,进行镀前的准备阶段。

第三节 建立基层

脱脂、除锈后的工件可以装入镀桶,同时加入玻璃珠和水准备镀锌。玻璃珠的用量一般为被镀件重量的 0.6~2 倍,水量以刚浸没工件和玻璃珠为好,随后的工艺步骤将在镀桶的水中加入各种原料和添加剂,使之形成一种一次性的“镀液”,为有别于电镀,并考虑到其中含有固状的金属粉、玻璃珠,因而称之为浆液(slurry)。基层的建立依工艺不同可以分为两种方法:预镀铜后建立基层和直接建立基层。

一、预镀铜后建立基层

美国工艺及其转化的工艺中都采用这种方法。将前处理后的工件预镀一层铜层,然后再在铜层上建立基层,具体的方法又分为镀桶外和镀桶内预镀铜。将工件在盛有硫酸铜溶液的槽中浸泡 30~60s,工件表面置换出一层铜层,然后把工件装入镀桶转动 1~2min,铜层变得致密,这是镀桶外预镀铜;将工件直接装入镀桶,在镀桶转动的过程中加入适量的硫酸铜溶液,3~5min 内工件上出现铜层,这是镀桶内预镀铜。上述两种方法都应先在镀桶中装入玻璃珠和水。预镀铜的原理是一个简单的化学置换反应:



采用镀桶内预镀时,硫酸铜溶液加入过少铜层不能完全遮盖铁基或铜层太薄,加入过多则浆液中会有铜离子剩余。按被镀工件表面积加入饱和硫酸铜溶液的量约为 80~150mL/m²,以使工件表面形成 0.5~1μm 左右的铜层,具体用量还应视工件的表面粗糙度决定。在国外的文献中均认为预镀铜层能增加工件表面铁基与随后沉积的锌层之间的附着性,其好坏将直接影响后续沉积层的品质。镀锌层出现脱片,工件边沿、拐角处缺锌等缺陷皆与预镀铜层的好坏有关。

工件上预镀铜以后,在浆液中加入锡盐,经滚动冲击后形成一个铜锡混合的基层。此后加入保持性活化剂,并调整浆液的 pH 值,即可进行下一步的镀锌。

二、直接建立基层

国内研究出的并已进入工业应用的机械镀锌工艺无预镀铜层,而是直接在铁质工件表面上建立基层,基层的成分为锌和锡。其操作方法为:将前处理后的工件放入已镀桶中,在浆液中加入适量硫酸使 pH 值为 1~2。加入适量锌粉和少量亚锡盐,镀桶滚动 3~5min 在工件上形成一层锌-锡基层。此后即可进行下一步的镀锌。

第四节 锌层形成及增厚

机械镀锌的锌层是随着金属锌粉和沉积活化剂的加入逐渐形成,镀层的形成也可以称为镀层的增厚过程,镀层的厚度取决于加入的锌粉和沉积活化剂的多少。在美国的工艺中也有在浆液中一次加入所需的全部锌粉和能缓慢分解各组分的长效沉积剂,使工件随滚动时间的延续逐渐形成锌层。浆液的环境使已经建立基层的工件表面和金属锌粉保持活性,金属锌粉在沉积性活化剂的作用下在工件表面快速的吸附、沉积,镀桶的转动使玻璃珠和工件产生碰撞,促使锌粉沉积成镀层。镀层形成的原理将在后文讨论。

目前应用于工业生产的两类机械镀锌工艺都能得到良好的机械镀锌层,但是镀层形成时所采用的引起锌粉吸附、沉积的活化原理不同,因此产品的外观和生产成本有差别。

机械镀锌的镀锌层厚度是通过循环加料逐渐增加,一般每次增加 5~10 μm ,在循环加料完毕后,镀层达到预定的厚度后,应将镀筒继续转动 3~5min,再加入清水(约原水量的 1 倍)滚洗 5~10min。这一过程称为强化或滚光。强化使镀层结构在冲击力的作用下变得致密,外观成为银白色。

镀锌过程完成后倾倒镀桶将镀件、玻璃珠和浆液倒出,用清水冲洗,然后将镀件和玻璃珠分离。玻璃珠返回使用,镀件放入干燥炉烘干水分或用沸水烫后晾干即可入库包装。

镀后工件如用户需要进行钝化处理,可以根据要求进行无色钝化或铬酸盐钝化处理。

第五节 典型工艺流程

因为机械镀锌工艺在国内、外有一定的差别,所以工艺流程也存在着一些差异。现将两种典型的工艺介绍如下,国外典型的机械镀锌工艺流程见第1章图12-1-2。现将国内少锡盐沉积机械镀锌工艺(昆明理工大学材料保护研究所研制)介绍于下:

一、工件的准备

要求:镀前的工件必须去除表面的油污和锈迹等异物。

方法(根据工件情况选择):

(1)钢制零件应首先去除加工后的油污,可采用热碱法、电解脱脂或其他新型的脱脂剂浸泡,然后用清水冲洗到pH值为7~8,在工件即将镀前进行除锈处理,可采用一般的稀酸或“二合一”除锈脱脂剂,处理完毕后,经清水冲洗后即可送入机械镀锌机的镀桶。

(2)可锻铸铁件和其他经热加工后表面有较厚氧化皮的工件,应经过抛丸、喷丸、喷砂或水滚筒处理以去除表面的氧化皮,然后根据工件的油污情况进行脱脂和镀前的去锈处理。

(3)薄板冲压件和曾经被防锈油处理过的零件应注意除蜡,可用热碱法或氧化法除蜡。

(4)参照电镀前处理方法执行。

二、装料

(一)加料

把经镀前处理后的工件和玻璃珠加入到镀筒中,玻璃珠与工件体积比为(1~3):1,实心件取下限,薄板和空心件取上限,镀筒运转。

(二)调整

加入水和调整液,水量以浸没工件和玻璃珠为适,含内腔的工件加水的量可稍多,调整后的浆液pH值应为1~2。

三、建立基层

根据工件的被镀面积按量加入适量的锌粉和含亚锡盐添加剂,镀筒转动5min,使工

件上出现银白色基层。

四、镀锌层增厚(循环加料)

(1)加入长效活化液 A。

(2)以后按欲镀的锌层厚度要求分次重复加入 锌粉、沉积添加剂 B 液。

(3)加料的重复次数由欲镀厚度决定,每次加料的间隔时间为 3~5min,应增加的厚度为 5~10 μm ,过程中应保持浆液 pH 值为 1~2。

五、镀层强化

镀层增厚的循环加料完毕后,镀筒继续转动 3~5min,再加入清水(约原水量的 1 倍)滚洗 5min。

六、卸料

镀筒翻转将工件、玻璃珠倒入筛框,镀筒回到加料位置进入下一个工作周期。

七、分离

用清水冲洗工件和玻璃珠,同时摇动筛框使二者分离,洗净后的工件送往烘干,玻璃珠返回使用。

八、工件烘干

可选采用以下方法:

(1)沸水烫后自然晾干。

(2)热风烘干(低于 200 $^{\circ}\text{C}$),时间视工件情况决定。

(3)日光晾干。

(4)镀后工件如在 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 之间烘干 30min 以上,可以提高镀层的强度。

(5)高强度零件镀后有短暂脆性,可在 150 $^{\circ}\text{C}$ 保温 90~120min 即可消除,也可放置一周自行消除。

九、供水和冲洗水回用

供水:镀锌用水采用自来水或饮用水,设备安装后应设固定水源。

冲洗水:用于冲洗工件和玻璃珠,可采用自来水或处理后的回用水。

回用水 :镀锌和冲洗后的混合水应进入水处理系统处理 ,处理后的水可以作为冲洗水返回使用。

十、水处理操作方法

水处理操作方法见本书相关废水处理工艺操作规程。

第六节 机械镀锌工艺过程中的影响因素

影响机械镀锌产品质量的因素很多 ,从产品情况看常见的主要有 :漏镀、镀层脱落、镀层疏松、镀层粗糙、外观灰暗、镀层厚度不均匀等。造成原因往往涉及原料管理、前处理、配料计算、加料过程和镀后处理 ,以下分别叙述。

一、原料管理

(一) 锌粉

应该选用过某一级筛的混粉 ,而不宜使用分级粉。一般情况下建议选择达到国标 FZn1 标准的锌粉 ,最好使用最大粒径小于 9 μ m 的高细纯锌粉。切忌因价格因素使用粒度过粗或氧化锌和杂质含量偏高的锌粉 ,如电炉锌粉。锌粉宜干燥、封闭放置 ,应避免吸湿结块。

(二) 玻璃珠

玻璃珠在制作过程中会粘有油污 ,并含有石墨粉和其他杂质。使用前可用碱液清洗 ,再用清水漂洗去除杂物 ,分类放置待用。使用中如发现镀层脱落应检查玻璃珠是否有油污 ,如有应用碱液清洗。长期不使用的玻璃珠和因节假日停镀而放置的玻璃珠 ,其中残余的锌粉与水和空气反应会生成氢氧化锌和其他锌盐粉末 ,这些粉末夹杂在镀层中将影响镀锌层的强度。这种玻璃珠可用 5% ~ 10% 的旧酸浸泡 3 ~ 4h ,清水漂洗后再用。如前一批镀件因工艺不正常出现小片状脱锌 ,玻璃珠也必须用酸浸泡去除残锌。玻璃珠的清洗常常是生产厂家忽略的问题 ,镀层微小缺陷和低比例废品率的出现一般与玻璃珠管理有关。

(三) 活化剂

活化剂供货时一般是浓缩或粉状 ,应严格按照比例扩配 ,使用时应搅拌均匀。

二、前处理

1. 产品出现漏镀、镀层脱落多数与前处理有关,尤其是用冷轧板或经过冷拉、冷挤压制成的零件。这些零件外表光亮,一般涂有防锈油和粘有乳化油、冷加工润滑剂,其中一般含有氯化石蜡或其他的石蜡类原料。石蜡类原料不溶于水,在脱脂过程中不能去除,可用沸腾的热碱或氧化法除蜡。

2. 基层建立。基层建立时注意锌粉和亚锡盐的加入量,锌粉加入后待镀桶转动 30~60s 搅拌均匀再加入亚锡盐。如出现花斑一般是前处理脱脂、除蜡不尽,应出料将工件返回前处理,切勿继续增厚浪费原料。如出现点状的锌瘤,一般是亚锡盐过量,基层上出现的粗糙点状将会使镀层后期平整性变差,薄层镀时尤其明显。

三、配料计算

镀层的平均厚度低于或高于计算厚度,一般是工件面积计算有误。有螺纹件的螺纹段应增加面积系数,薄板件切边处应计入面积。

平面件如大活页、盖板出现中心与边沿镀层有厚薄差是机械镀的正常现象,应以最薄处可满足用户最低防腐要求计算。

四、加料过程

1. 在正确计算用料的前提下,镀层的表面粗糙度、结合强度、外观与加料强度和镀桶的转速有关。

2. 加料强度。一般薄层镀($5\sim 20\mu\text{m}$)和要求外观平整光亮的中厚层镀锌,采用低的加料强度,即每次加料增厚 $3\sim 5\mu\text{m}$,时间间隔 3min;中厚和厚层镀应采用高的加料强度,即每次加料增厚 $10\mu\text{m}$,时间间隔 $3\sim 5\text{min}$ 。外观要求高的中厚和厚层镀也可以在增厚的前 $2/3$ 期用高的加料强度,后 $1/3$ 期用低的加料强度,这样可兼顾外观和减少每个生产周期的时间。

3. 镀桶转速。镀件出现镀层疏松、灰暗都是由于镀桶的转速不够造成冲击力不足;镀层出现深的划痕或明显的碰撞坑洼,镀桶中能听到金属的撞击声,一般是转速偏高或玻璃珠偏少。原则上建立基层时,轻薄件、无尖角小件和薄层要求光亮的件,镀桶用高转速,实心和有尖角件镀桶转速应偏低。生产中应注意观察工件与玻璃珠的相对运动速度,以相对运动速度大而不出现镀层碰撞损伤为好。

4. 在每次加料的 1min 内,将有 80%~90%的锌粉向工件表面沉积,此期间应该注

意匀料,镀桶应处于自转和摇摆匀料状态,工件表面出现灰黑色的松散沉积层,随后逐渐致密变为光亮。如若匀料不均将出现同批镀件镀层有厚薄差。

五、镀后处理

(一)白斑

镀后工件用清水漂洗后立即干燥不会出现白斑,如在半干半湿状态放置将会出现白斑。有白斑的工件可检出,在下批镀件的加料后期或强化期投入镀桶中即可除去白斑。

(二)氢脆

高强度结构钢和高碳钢零件,镀前如经过酸洗,镀后会出现短暂的氢脆,一般自然放置 5~7 天自行消失。或者在 150℃保温 1~2h 即可消除(可与干燥同时进行)。

现将机械镀锌工艺中常见的问题和解决方法列出,见表有 12-2-2。

表 12-2-2 机械镀锌工艺中常见的问题和解决方法

问题和故障	可能的原因	处理措施
大面积脱镀	工件油、蜡未除尽	提高碱洗温度 使氧化法温度均匀或升高
镀锌层点状脱落	玻璃珠中有残留锌片 锌粉粒径偏大	用酸浸泡玻璃珠去除残锌 更换锌粉
镀锌层脆性大,撞击后片状剥落	锌粉品质差 氧化锌和杂质多,玻璃珠中杂质多 镀锌时酸量偏多	更换锌粉 用酸浸泡玻璃珠,清水漂洗 降低酸量
镀层表面有划痕	镀桶转速偏高 玻璃珠偏少	降低镀桶转速 调整玻璃珠与工件的比例
螺纹根部有锈蚀	前处理螺纹脱脂不尽 缺 $\phi 0.1 \sim 0.3\text{mm}$ 细珠	脱脂、除蜡 添加细珠
镀层疏松,镀层偏薄,镀液灰黑	镀桶转速偏低 锌粉吸附差,活化剂比例不对, pH 不当	提高转速 调整锌粉与活化剂比例 调整酸量
镀层厚薄不匀	加料分布不均 镀桶内物料运动有区域性	布料均匀 镀桶摇摆
镀层粗糙	基层粗糙 锌粉偏粗 匀料不足	调整基层建立时的料量,提高转速 更换锌粉 注意加料的次序,镀桶摇摆
镀层平整性差	加料强度过高	降低加料强度

问题和故障	可能的原因	处理措施
镀层亮度差	锌粉金属锌量低 镀桶转速偏低	更换锌粉 加料后期和强化期略提高转速
镀层出白霜	镀后未立即干燥	镀后立即干燥
镀桶壁和玻璃珠粘锌粉	镀桶内吸附极性反向,玻璃珠 表面粗糙	前处理使用的表面活性剂与增厚时的活化剂极性相反。加去极性剂 更换玻璃珠

第三章 机械镀锌典型应用工艺

第一节 概 述

机械镀锌是目前机械镀工艺中工业应用最成功和最广泛的,其原因首先是镀锌的市场需求量大,其次也说明机械镀锌工艺的成熟性高。由昆明理工大学材料保护研究所研制的机械镀锌工艺和设备,自1996年以来陆续在国内10余个企业进入工业应用,用于承重环链、射钉、车库门铰链和高强度紧固件等产品的表面镀锌,产量已达到1万t/a,其中80%出口美国、加拿大、澳大利亚和西欧。

在现行的金属镀覆工艺中,热浸镀锌镀层厚度一般为 $80\mu\text{m}$ 以上,耐腐蚀寿命为15年左右;电镀锌层厚度为 $8\sim 15\mu\text{m}$,耐腐蚀寿命为1~2年。而许多产品的服役寿命为5~10年之间,采用热浸镀锌增加了成本,浪费了金属;采用电镀锌则耐腐蚀性太差,机械镀锌镀层的厚度可以根据需要通过加料量控制,一般可选择在 $30\sim 50\mu\text{m}$ 之间,实现防腐蚀效果与生产成本,即“性价比”的最佳控制。

近年来国内沿海地区承接的表处理加工出口业务增多,据统计适合于机械镀的产品有电力、交通、机械用的紧固件,水暖管件、射钉、水泥钉、环链等,每年约100万t,目前实际应用机械镀的仅有1万t左右的产量。2000年国内颁布了机械镀锌的部颁标准,使产品的性能和质检标准与国际接轨,预计10年内产量将会上升。在此将近年来在工业应用中取得成功的典型工艺介绍如下。

第二节 射钉机械镀锌工艺

传统的射钉都采用电镀锌,20世纪80年代以后工业发达国家所用的射钉采用机械镀锌代替电镀锌,原因是机械镀锌后射钉无氢脆现象。当时国内的射钉产品在制钉和热处理技术上基本过关,突出的问题是电镀锌后出现氢脆现象,严重影响了产品的质量。电镀时阴极的电流效应都不可能达到100%,在阴极上会发生析出氢气的副反应,反应生成的氢气大部分以氢气泡的形式从镀液中逸出,少部分原子状氢会渗入镀层和基体,使得金属的晶格发生畸变从而产生脆性。这种“渗氢”现象在中、高碳钢零件上比较突出。据了解,热处理后完全达到性能要求的射钉,电镀锌后弯曲性能几乎都达不到标准,有的仅弯曲 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 就出现脆断。镀后经 150°C 保温2h除氢处理的产品仍有50%左右不达标(小于 60° 脆断)。由于机械镀锌是在室温下无外电场的水溶液中进行,工件上无电流通过,镀锌过程中无电解效应,氢原子不易在基体上析出,大大减少了氢脆的可能性。于是国内从事射钉产品出口和承担加工出口的企业,于20世纪90年代后期在产品上应用了机械镀锌工艺。射钉是国内较早应用机械镀锌,并能始终保持稳定批量的产品之一。工艺过程简述于下:

一、镀前处理

射钉热处理的最后一道工序为硝盐回火,因此,其表面有氧化皮和硝盐,需要进行滚光处理。常用的方法是将射钉、锯末和氢氧化钠装入六角或八角滚筒,滚磨1h左右,采用石英砂、氢氧化钠和OP-10滚磨效果更好一些。滚磨后的射钉即可进入机械镀锌的镀前准备。

二、镀前准备

由于在工序中转过程中射钉会出现锈蚀,镀前应在弱酸中除锈。一般采用机内除锈,将射钉和玻璃珠加入到镀桶中,加入适量的水和硫酸,镀桶滚动3~5min,向桶中灌入清水漂洗1~2min,换水后进行机械镀锌。

三、机械镀锌

采用JDX100-2型机械镀锌设备(生产现场见图12-3-1),每次镀射钉150kg,玻

玻璃珠用量为 150 ~ 200kg ,加入适量的水和硫酸 ,使 pH 值为 1 ~ 2 ,滚筒转动线速度为 50 ~ 60m/min 以保证足够的冲击力。加入锌粉和沉积剂 C ,30s 后开始出现沉积 ,3 ~ 5min 出现一层白亮的锌锡基层。此时加入活化剂 A ,为锌粉的不断沉积提供一个活性环境。此后 ,分次加入锌粉和沉积剂 B ,根据镀层厚度的要求逐次加料 ,每次间隔 3 ~ 5min。以 10 μ m 厚的锌层为例 ,加料 2 次 ,以每次 5 μ m 的加料强度计料。最后一次加料后 3 ~ 5min ,在镀筒中加水至浸没玻璃珠 ,放慢转速滚光 5min 即可出料 ,整个镀锌过程约 20min。出料后镀桶即可进行下一次镀锌。

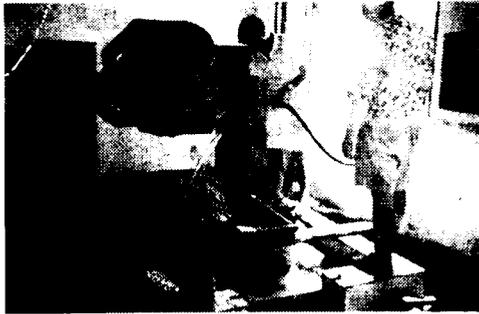


图 12-3-1 射钉机械镀锌生产现场

四、镀后处理

镀后将射钉与玻璃珠分离 ,玻璃珠返回使用 ,射钉用清水漂洗 ,再用沸水烫后晾干或者用烘干炉烘干水分 ,即可包装。

射钉从装料、除锈到机械镀锌完毕约 30 ~ 35min ,分离过程与机械镀锌过程同时进行不占机时 ,一次生产周期约 35 ~ 45min 左右 ,单机每班产量为 1.5 ~ 2.0t。

五、生产率和生产成本

以 $\phi 3.7$ mm 的出口射钉为例 ,每吨射钉被镀表面积 135m² ,镀锌层厚度 10 μ m ,采用 JDX100-2 机械镀设备 ,额定功率 3.4kW ,工人二名。每次生产射钉 150kg ,全过程 40 ~ 45min/次 ,以 45min/次计算则生产率为 200kg/h ;电耗 17kW·h/t ;人工 800kg/人·班 (综合锌粉、活化剂、其他原料、电费、人工等后 ,生产成本为 333 元/(未计管理费、税收、折旧等)。

六、产品质量及镀后处理

机械镀锌的射钉外观无电镀锌的刺眼光亮 ,为柔合均匀的银灰色 ,10 μ m 左右锌层盐

雾试验可达 120h 无红锈。镀锌后射钉的硬度无变化。

射钉采用机械镀锌的主要目的是为了避免镀后产生脆性,保证弯曲性能,因此,从生产应用初期就将脆性作为主要的考察指标。对三家工厂应用机械镀锌后二年的产品质量跟踪情况表明:由于射钉镀前经过酸洗,机械镀锌工艺又在弱酸性环境中进行,镀后存在短暂的脆性现象,数小时内脆性逐渐消失,6~12h 可全部消除,其脆性和消失速度与材料的含碳量有关,含碳量高脆性倾向大。实际生产中可以采用人工时效消除这种短暂的脆性,也可采用自然时效消除。

(一)自然时效

射钉镀后经不同时间的自然时效,测量的弯曲情况表明:

(1)脆性与含碳量有关,碳量高持续时间长。

(2)脆性随镀后时间延长逐渐减小。

(3)用 45 钢和 65 钢制造的射钉,镀后 48h 测定弯曲情况均能达到标准,无小于 60°脆断,且有 80%可弯曲到 90°不断。

(二)人工时效

对镀后的射钉进行人工时效处理,将镀后射钉在不同温度下保温不同时间,根据不同条件下的弯曲测定结果及二年多的产品抽查,得出以下规律:

(1)采用人工时效 150℃保温 20min 可以消除脆性。大批量生产时应采用 150℃保温 1.0~1.5h,以保证工件全部达到温度。在此温度下产品无变色现象,并会使锌层的附着强度提高。

(2)人工时效至 250℃时有轻微的软化现象,此外 200℃以上处理的镀层光泽度变暗。

人工时效的效果较自然时效好,生产中一般采取工件烘干与人工时效同步进行。

七、射钉机械镀锌的特点

制钉和热处理工艺使得镀前的射钉基本无油污,表面的氧化和锈蚀情况较单一,程度较轻。因此,射钉机械镀锌的前处理比较简单,采用机内除锈即可。射钉的品种很多,有的尾部有螺纹或横孔,钉尖较锐,生产中应注意:

(1)玻璃珠粒径的配比和管理应按产品分类。例如,镀螺纹钉时应加入 10%~15%粒径为 0.2~0.5 μm 的细玻璃珠,横孔钉应避免使用与孔径接近的那一号玻璃珠,以免珠粒嵌入孔内。

(2)由于射钉的尖部较尖锐,极易出现漏镀或镀层偏薄现象。生产中采用粒度细、纯

度高的锌粉,保证锌粉的沉积活性,可以避免钉尖出现缺陷。

(3)射钉为圆柱体,回转性好,质量较轻,要求镀层光亮,一般可以用较高的转速施镀。

(4)射钉的钉尖易损伤镀桶衬胶,生产中应有一只备用镀桶。

第三节 环链机械镀锌工艺

环链是一类品种很多的钢铁制品,每个国家都规定了标准链条,如美国标准链条 ASTM 系列、美国标准链条 NACM 系列、德国标准链条 DIN 系列等。如常见的动物链,舰船、码头用的起重链(链径 $\phi 6 \sim \phi 38\text{mm}$),提升链(链径 $\phi 11 \sim \phi 26\text{mm}$)等,链条单位重量(kg/m)从 0.79 到 29.4 不等,因为链条的长度不一,所以单根链条的重量从几百克到几百千克不等。

环链一般在户外或海洋性气候中使用,表面的防护以镀锌为主。电镀锌和热浸镀锌是环链表面防腐蚀采用的传统的镀锌技术,采用电镀对链条施镀则存在两大缺陷:镀层薄,耐腐蚀性能太差,甚至在海运途中就会生锈;镀层厚度不均匀,由于电镀时大盘的环链是穿挂为帘状放入电镀槽的,电沉积过程中离子的迁移因阳极的放置位置而存在方向性,链帘不易转动,各个链环的内、外侧沉积的锌层厚度会出现差别。此外,两个链环的连结处电流密度较高易出现镀层缺陷,尤其是在相邻两个链环的结合处甚至会出现漏镀。热浸镀锌的环链防锈期可达 20 年以上,但是在两个链环的连结处也易出现缺镀和锌液残留造成的缺陷。

环链机械镀锌是一个机械镀的特殊用例,环链可以视为大件,有的单环重几百克,整盘重达几百千克,工艺上不允许分段施镀后再连结(承重链),因为连结环的焊接强度及表面处理将与整盘链出现差别,亦可视为小件,因为每一环多数为几克至几十克,尽管受到相邻两环的约束,却都有一定的活动空间进行滑动和转动。镀桶滚动时环链与玻璃珠和水能形成合理的流态,虽然有缠绕现象,但是各个链环都会出现翻转和滑动,基本能满足机械镀对物料运动的动态特性要求。环链机械镀锌的优势在于,镀层的厚度可以根据使用条件决定,例如,使用期 5 年厚度 $20\mu\text{m}$,10 年 $40\mu\text{m}$以此类推;由于每个链环在施镀过程中都处于运动状态,锌粉沉积的机会差别不大,因此镀层的厚度较均匀。正由于工件必须处于运动状态是机械镀的镀层形成条件,链环之间无固定的接触点,反而避

免了热浸镀和电镀时最易出现的链环接触处缺镀的缺陷。

现以浙江安吉长虹制链有限公司的环链机械镀锌生产实际情况为例,将环链的机械镀锌工艺过程简述于下。

该厂生产船用起重链,见图 12-3-2,年产量 8000~10000t,镀锌链占 60%,另有部分电动葫芦的承重链,产品主要出口欧洲、美国、加拿大和澳大利亚。船用起重链工作环境为海洋性潮湿气候,要求链条要具备一定的耐腐蚀性能,但是该链条要求的服役期较短,所以它的耐腐蚀性能并不是主要的性能指标。该厂引进昆明理工大学研制的机械镀锌设备四台,其中 JDX100-2 型三台,用于单盘重 200kg 以下的环链;JDX300-1 型一台,用于单盘重 250~350kg 的环链,生产高峰时也用于其它链型。设备的年生产能力为 4000~5000t。

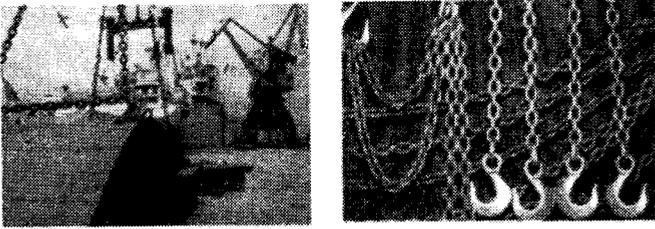


图 12-3-2 船用起重链

一、镀前准备

环链制链的材料一般为 Q235 和 45 钢,高强度承重链为 50、60 或 65Mn 钢。将线材冷拉到要求的直径送入编链机编制成链,然后用碰焊机将每环的接口焊接,再用压模修整焊接接头使之光滑、平整,成链后再经过热处理。因为要进行机械镀锌的环链一般都是长链,重量大,单根链条至少 100kg,并且链条不允许截断,为了防止链条在滚筒中绞成一团影响镀层质量,所以在施镀前要首先进行排链。排链就是将一根长链条按波浪线的形式摆列,分几段用细铁丝钩连接起来,示意图见图 12-3-3。

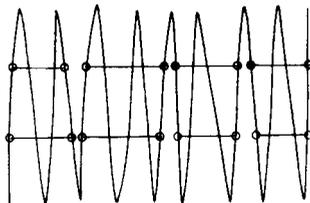


图 12-3-3 环链机械镀锌前的排链

二、前处理

环链镀前处理主要是去除氧化皮和焊接处的夹杂物以及链条表面的油污。因为链条在制作过程经历了线材——拉丝——截丝——编链——修整——焊接——修整,编链和焊接过程中链条表面会留有轻微氧化皮或疤痕。如管理得当表面无油污,可以免去脱脂处理,但未经热处理或生产过程中粘上油污的链必须进行脱脂处理。排链完毕,链条用电葫芦吊至酸洗槽(盐酸+硫酸+缓蚀剂)浸泡 10min 左右,然后吊至水槽漂洗,漂洗完毕后装入滚筒。

三、机械镀锌

因产量较大,该厂 JDX100—2 型和 JDX300—1 型机械镀锌设备同时生产。以 JDX100—2 型为例(生产现场见图 12-3-4),每次可镀起重链一根,约 150kg 左右。链条前处理完毕后用电葫芦吊至机械镀锌设备处装入滚筒,用铁锹装入玻璃珠(用量为 200kg 左右),加入适量的水(水处理后循环使用水)和硫酸,调整 pH 值为 1~2,滚筒转动线速度为 50~60m/min 以保证足够的冲击力。加入锌粉和沉积剂 C,30s 后,即开始沉积 3~5min 出现一层银白亮的锌-锡基层。此时加入活化剂 A,为锌粉的不断沉积提供一个活性环境。此后,分次加入锌粉和沉积剂 B,根据镀层厚度的要求逐次加料,每次间隔 3~5min。以 20 μ m 厚的锌层为例,加料 3~4 次,以每次 5~8 μ m 计料。最后一次加料后 3~5min,在镀筒中加水至浸没玻璃珠,放慢转速滚光 5min 即可出料,整个镀锌过程约 30min。出料时转动滚筒,链条滑出滚筒,然后分离链条和玻璃珠。链条和玻璃珠分离时一般有两种方法:一是用电葫芦将链条吊起,用水冲洗即可;二是将链条吊至清水池中浸泡。链条和玻璃珠分离后进入后处理工序,而机械镀锌设备接着进行下一根链条镀锌。环链机械镀锌加工的工艺流程见图 12-3-5。

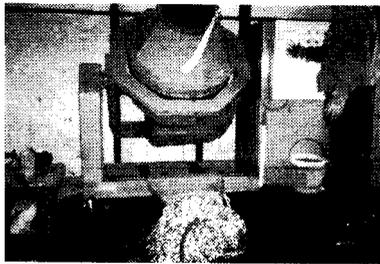


图 12-3-4 环链机械镀锌产生现场

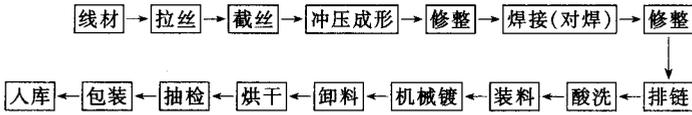


图 12-3-5 环链加工工艺流程

四、镀后处理

船用起重链机械镀锌的后处理只要求烘烤,烘烤的目的有两个:一是烘干链条表面的水分,避免链条表面带有水迹在运输或储存过程中产生白霜;二是消除工件表面氢脆隐患,因为链条在镀锌工艺中经过了酸洗,有可能会产生轻微的氢脆现象。烘烤的工艺参数如表 12-3-1 所示。

表 12-3-1 环链机械镀锌烘烤参数

温度/℃	时间/min	
	堆放	散放
130 ~ 150	50 ~ 60	30

烘烤设备为自制烤房,采用电阻丝和燃煤两种方式加热,燃煤加热可以保障供电中断时烤房内的温度。机械镀锌后处理烤房的简图如图 12-3-6 所示。

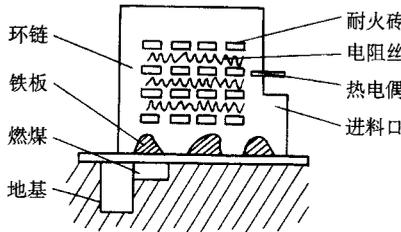


图 12-3-6 环链机械镀锌烤房

五、废水处理

链条机械镀锌的废水中主要是锌离子超标和水溶液酸度过高,采用碱、石灰中和、沉淀的办法可达到二级排放标准。为了节约水资源,进一步降低镀锌成本,处理后的水可以回用。在水处理过程中适当减少加入的碱量,使废水处理后呈弱酸性。工厂的实践表明,采用这种方法处理后的水用于机械镀锌比自来水更好,原因是处理后的水中残留有活化剂。

六、产品质量

机械镀锌起重链条外观没有电镀锌层的细致、光滑,为均匀光亮的银灰色,如图 12-3-7 所示。因产品大量出口到美国、加拿大和澳大利亚,所以对链条的质检非常严格。该厂生产的起重链机械镀锌后除了在外观上(内长、外宽、单位重量、表面处理状态、颜色等)达到国内外有关标准外,在耐腐蚀性、抗拉载荷试验中均能达到国内外相关标准。

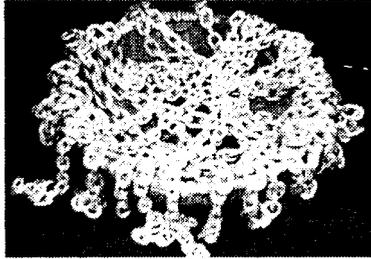


图 12-3-7 机械镀锌链条

环链加工完毕质检合格后进行包装。首先将链条用塑料袋包装,然后装入铁桶封装入库。

七、生产率和生产成本

以链径 $\phi 10\text{mm}$ 长 60m 的轮船用起重链为例,每吨链条约有 7~8 根链条,欲镀锌表面积 51.3m^2 ,镀锌层厚度 $40\mu\text{m}$,采用 JDX100—2 机械镀设备,额定功率 4kW,工人 1.5 名。每次加工环链 130kg,整个机械镀锌过程约 50min/次,以 50min/次计算则生产率为 156kg/h ;电耗低于 $19\text{kW}\cdot\text{h/t}$,人工 $832\text{kg}/\text{人}\cdot\text{班}$ 。1t 起重链机械镀锌的原料费用如表 12-3-2 所示。

表 12-3-2 起重链机械镀锌加工成本

(单位:元/t)

锌粉	硫酸亚锡	活化剂 A	活化剂 B	工人工资	镀锌机电耗	合计
201.1	12.8	20.5	58.2	60.1	15.2	368

注:以上计算未考虑烤箱能耗费用、税收、设备折旧费、废水处理费、其它管理费等。

八、环链机械镀锌的特点

环链的制作和热处理工艺使得镀前链条基本无油污,表面的氧化和锈蚀情况较单一程度较轻。因此,机械镀锌时前处理比较简单,只要在酸洗槽中轻微浸泡即可,当然也可以在滚筒内除锈。机械镀锌工艺的特殊性使得环链镀锌后与其它镀锌工艺相比具

有以下的特点。

(一) 镀层均匀

因为相连链环之间的间隙容许玻璃珠介质自由地运动,所以连接处与链条其它部位的镀锌层都具有相同的表面质量。

(二) 耐腐蚀性能优良

环链机械镀锌层厚度易控制,可在 $5 \sim 110 \mu\text{m}$ 之间选择,满足不同服役环境的要求。电镀锌环链的镀层较薄,一般不能满足海洋潮湿环境的要求。热浸镀锌的镀层质量较佳,但环链热浸镀锌操作起来是很困难的,容易产生粘团、结疤等缺陷,且镀层厚度不易控制。

(三) 无氢脆

起重链在服役过程中对氢脆是非常敏感的,容易产生氢致裂纹或突然断裂造成严重事故。电镀过程容易产生氢脆,镀后需要长时间烘烤消除氢脆,不但增加了加工成本,而且也不能从根本上消除氢脆。机械镀锌工艺过程不会产生氢脆,即使链条在酸洗过程中产生轻微脆性,镀后烘烤或自然放置24h即可消除。此外,承重链一般规定镀后抗拉强度降低不得超过5%,企业内检不得超过3%。热镀浸锌的链条会出现退火软化现象使得强度下降超标。机械镀锌的承重链条,镀后抗拉强度下降不超过1%,所以机械镀锌工艺在保障链条耐腐蚀性能的同时,对链条的抗拉性能不会产生有害的影响。

(四) 设备简单,操作方便

环链机械镀锌所用设备是机械镀锌专用设备,操作方便,对工人的知识水平要求不高。镀锌工艺简单,没有电镀工艺中频繁的漂洗操作,工作环境舒适。

第四节 铸铁件机械镀锌

一、铸铁件的表面状况

铸铁的小零件要求进行镀锌处理的主要是可锻铸铁和灰铸铁件,一般用在建筑、交通和电力行业。在传统的镀锌行业中铸铁件镀锌都较钢件难,这主要是由于铸件表面粗糙和化学成分不均匀两方面的原因。多数的小铸件是砂型铸造,铸件的表面凹凸起伏、表面粗糙度大,并有氧化皮、锈迹、粘砂等粘附物。酸洗后腐蚀产物往往残留于凹坑处,

在镀层层层时凹处和凸处的反应活性有差别,凹点不易镀上或出现假镀,铸铁件的碳、硅含量较高,灰铸铁的碳含量(质量分数)一般大于3%,可锻铸铁碳含量(质量分数)约为2.4%~2.8%,比普通碳素钢高出数倍,基体组织中存在石墨,石墨的形态对表面的影响较大。例如,可锻铸铁的铸造表面为铁素体组织,然而机加工和腐蚀后,少量团絮状石墨的露头会暴露在表面形成点状凹坑;灰铸铁的表面以珠光体组织为主,由于片状石墨的体积比占7%左右,机加工和腐蚀后石墨露头较多,往往形成微观的条状凹坑。以上情况造成工件表面状态不“齐一”,表面各点对金属沉积形成镀层的敏感性不同,得到的镀层往往不连续或有“花斑”。

灰铸铁件一般很难进行热浸镀和电镀,因为用酸洗去除表面的氧化皮和粘砂后即出现了石墨露头,热浸镀和电镀后的镀层漏镀点多,对零件的防腐意义不大。可锻铸铁件中的管路连结件、高压绝缘子铁帽和部分电力线路金具通常是采用热浸镀锌,镀层厚度在80 μ m以上,目前在防腐寿命超过10年以上的产品仍然以热浸镀锌为主。

二、铸铁件机械镀锌

试验研究和生产实践都发现对铸铁件进行机械镀锌的效果比较好,经去除氧化皮、粘砂和油污的铸铁件,机械镀锌后能得到良好的镀层,镀层的附着性一般都好于钢件。这是因为铸件表面粗糙度大,在机械镀的镀层形成时,粗糙表面的凹凸和石墨露头处锌粉颗粒容易堵塞进去,在冲击力的作用下变形镶嵌牢固,产生“锚定”作用。因此,铸铁件机械镀的基层上相当于有一些“触角”插入基体,使得镀层与基体的结合力增强,这种现象在灰铸铁和可锻铸铁件上都能看到。常见的可锻铸铁、灰铸铁和球墨铸铁的小零件都可以进行机械镀锌,并能得到较好的镀层。三种铸铁件机械镀锌的工艺差别不大,以下以常要求表面镀锌的可锻铸铁件为例详细介绍。

三、可锻铸铁件的机械镀锌工艺

可锻铸铁(malleable iron)俗称玛钢,铸造组织是白口铸铁(亚共晶白口铁),经过石墨化退火后可以得到珠光体或铁素体加团絮状石墨的组织。目前国内的产品以铁素体基体的可锻铸铁为主,石墨化退火时要经过950~980℃的高温,铸件的表面有一层较厚的氧化皮,局部会有粘砂。现将可锻铸铁件机械镀锌的工艺过程简述于下:

(一) 镀前处理

最好的方法是将铸件进行抛丸处理,以去除退火氧化皮、粘砂,使工件裸露出铁基。无抛丸设备可将工件装入六角或八角滚筒掺入砂子和碎瓷片,滚磨2~4h左右。抛丸或

滚磨后的铸件即可进行机械镀锌。

(二) 镀前准备

由于工件在工序中转过程中会出现锈蚀,镀前应在弱酸中除锈。一般采用机内除锈,将工件和玻璃珠加入到镀桶中,加入适量的水和硫酸,镀桶滚动 5~10min,向桶中灌入清水漂洗 1~2min,换水后进行机械镀锌。可锻铸铁管路连接件在玻璃珠的配比上应注意加入一定的粗珠,以保证玻璃珠在零件中空内腔中的流动性。

(三) 机械镀锌

可锻铸铁件的机械镀锌与钢件的工艺基本相同,但是有以下特点应注意:

(1) 建立基层时,由于铸件表面粗糙,实际面积大于测量面积,加入的锌粉和沉积剂量应增加,约为同面积钢件的 1.5~2 倍。有内腔的零件应确保内腔基层的形成,否则内腔会缺镀。

(2) 镀桶的转速可以比镀钢件时低。因为铸件的单件质量大且形状复杂,在镀桶中运动速度较慢,与玻璃珠的速度差大,相互冲击力大。速度高易损伤镀层。

(3) 有空腔的零件如管路连接件,建立基层时只需加入玻璃珠总量的 1/3~1/2,以保证玻璃珠的流动性,勿使其在内腔内淤塞,造成内腔无基层。基层建立后再逐渐加入需要的玻璃珠。

(4) 加料强度可以用高值,例如: $10\mu\text{m}/3\sim 5\text{min}\cdot\text{次}$ 。

第五节 五金件机械镀锌

日用五金件中的钢铁件一般都需要进行镀锌、镀铬、镀镍,镀锌处理的比例较大,传统方法是电镀锌。五金件的品种繁多,除了表面要求装饰性的零件,一般都可以采用机械镀锌,见图 12-3-8。本节介绍车库门铰链的机械镀锌工艺。

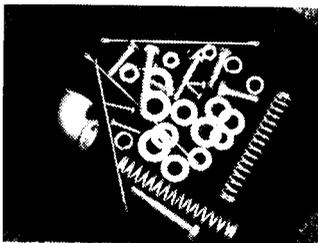


图 12-3-8 五金件的机械镀锌

一、工件情况

车库门铰链的品种很多,一般的尺寸都较普通门铰链大。由于车库门要遭受日晒雨淋,铰链的防腐要求高于普通室内的门铰链,应有10年以上的防腐蚀期。该件属于平板状零件,且棱角分明,一边为卷环状,采用冷轧钢板制成。由于冷轧钢板供货时都涂有防锈油,加上铰链制造过程中经过剪切、冲压、卷边等加工,于是镀前零件上沾满油污。此外,铰链的三个边是剪切边,都残留有加工刃口,部分产品还有两个直角,所以属于多刃、角产品,在机械镀中较难处理。

二、铰链的机械镀锌工艺

(一) 镀前处理

车库门铰链镀前一般锈蚀不严重,看起来平整光亮,生产者易轻视了它的前处理,实际上,成败都与前处理有关。该件前处理的主要关键是除蜡和磨边。对于冷轧板制造的工件最可靠的除蜡方法是氧化法,应保证处理时工件的温度达到 120°C 以上,使防锈油中的氯化石蜡挥发逸出,否则将出现锌粉附着不牢固的现象。脱脂、除蜡后的工件应进行滚磨处理,以去除边棱和边角上的刃口,这些刃口如去除不好,在机械镀锌过程中将不断划破镀锌层,使镀层上出现一条条的割痕,影响镀层的外观形成“花脸”现象。有效的方法是用有磨料的振动磨光机处理 $5\sim 10\text{min}$,采用这种设备不但可以去除边、角上的刃口,而且能使铰链的两个大平面毛化,有利于锌粉的沉积。或者采用多角滚筒,掺入砂子、碎瓷滚磨 $15\sim 25\text{min}$ 。滚磨后的铰链即可进入机械镀锌的镀前准备。

(二) 镀前准备

由于在工序中转过程中铰链会出现锈蚀,镀前应在弱酸中除锈。一般采用机内除锈,将铰链和玻璃珠加入到镀桶中,加入适量的水和硫酸,镀桶滚动 $3\sim 5\text{min}$,向桶中灌入清水漂洗 $1\sim 2\text{min}$,换水后进行机械镀锌。应注意避免使用可能嵌入环孔的玻璃珠。

(三) 机械镀锌

由于铰链有一个铰环边,在镀桶中的流动、翻滚性不好,采用JDX100—2型机械镀锌设备,每次可镀铰链的重量少于其它工件,一般装料量为 $80\sim 120\text{kg}$,玻璃珠用量为 $150\sim 250\text{kg}$,加入适量的水和硫酸,使 pH 值为 $1\sim 2$,滚筒转动线速度为 $50\sim 60\text{m/min}$ 以保证足够的冲击力。由于铰链的镀层厚度要求高,而平板件机械镀时往往会出现平板中间区镀层偏薄的现象,因此,计料时应以最薄处能达到厚度要求为准,例如,要保证中心区达到 $40\mu\text{m}$,计料可按 $50\mu\text{m}$ 计算。在建立基层时,可以适当地增加沉积剂C的用量,加入锌粉和沉积剂C后, 30s 后开始出现沉积, $3\sim 5\text{min}$ 出现一层白亮的锌—锡基层。如基层

上出现花斑状,说明工件脱脂或除蜡不好,应及时出料返工以免浪费原料。此后加入活化剂 A,为锌粉的不断沉积提供一个活性环境,再分次加入锌粉和沉积剂 B,根据镀层厚度的要求逐次加料,每次间隔 5min。前 $40\mu\text{m}$ 的镀层可采用每次 $10\mu\text{m}$ 厚的加料强度,后期采用每次 $5\mu\text{m}$ 的加料强度,这样既可以保证生产率又可以保证镀件的锌层外观。加料后期和滚光过程应放慢转速以避免锌层上出现刮痕影响外观,滚光 5min 后即可出料,出料后镀桶即可进行下一次镀锌。

(四) 镀后处理

镀后将铰链与玻璃珠分离,玻璃珠返回使用,铰链用清水漂洗,再用沸水烫后晾干或者用烘干炉烘干水分,即可包装。

三、铰链机械镀锌的特点

铰链采用机械镀锌可以获得较厚的镀锌层满足了防腐的要求,并且避免了单件挂镀的麻烦,生产效率较高。但是目前生产中小尺寸的铰链机械镀锌成品率较高,大尺寸的则较低,属于难镀的零件之一。造成废品的主要现象是镀层疏松或镀层表面较多划痕,两者都严重影响镀件的耐腐蚀性和外观。产生的原因都与镀桶的转速有关,转速低时镀层疏松,高时则出现划痕,生产中往往难于兼顾。实际上铰链的材质是平滑钢板,对锌粉的沉积不利,应该有较高的冲击力才能得到致密的镀层。但是镀桶转速偏高后,铰链上的边角、刃口又将损伤镀层,于是形成上述矛盾现象。合理的方法应该是:

(1) 严格镀前处理,确保除尽油、蜡,保证镀件表面的各部分的吸附活性相同。

(2) 采用有磨料的滚磨机滚磨或进行喷砂处理,使工件表面粗化,增加镀层的附着性,同时去除边角上的刃口,减轻对镀层的划伤。

(3) 镀桶采用高、中高、中的转速变化制,在基层建立时采用高转速,增厚时采用中高转速,镀最外层和滚光时采用中速。具体的转速应根据铰链的尺寸大小确定。

第六节 紧固件机械镀锌

紧固件中常见的镀锌件是螺栓和螺母,规格品种很多,从镀锌的要求上可按镀层厚度分为两类:薄层镀和中厚层镀, $20\mu\text{m}$ 以内为薄层镀, $30\sim 50\mu\text{m}$ 为中厚层镀。薄层镀锌的功能与传统的电镀锌相当;中厚层镀则用于防腐蚀期为 5~10 年的地方,今后应该是应用最广的。紧固件的机械镀锌与其它产品的工艺基本原则相同,但有以下特殊的地方

特说明如下。

1. 精制的标准件表面有防锈油或防锈蜡,尤其在螺纹之间去除较难。一般采用氧化法较为可靠。
2. 玻璃珠中应掺入 15% ~ 20% 的直径为 0.1 ~ 0.3mm 的细珠,以保证螺纹根部锌层的致密度。
3. 计算表面积时应计入螺纹面积,一般的螺纹为正三角形,三边等长,可测出螺纹段面积后乘以 1.5 ~ 1.8 倍。
4. 有外螺纹的零件,镀桶的转速不宜过高,以防螺纹段过冲击而被损坏,或者无螺纹段的锌层出现划痕。

第七节 线路金具机械镀锌

高压电力线路金具按我国的标准规定都应采用热浸镀锌,镀锌层厚度一般要求大于 $80\mu\text{m}$,以确保锌层的防腐蚀期在 15 年以上。然而,在国外的一些标准中,例如,美国标准中,线路金具可以采用厚镀层的机械镀锌(Mechanical Galvanizing),或者在一些零件的产品标准或工艺标准中只标注镀锌层的最低厚度,不限制镀锌的工艺方法。从实际应用的角度讲,当锌层厚度相同时,机械镀锌与热浸镀锌的锌层在耐腐蚀性能上是相当的,对于钢铁零件都具备较好的防腐蚀功能。线路金具中的一部分小件采用热浸镀锌一直是十分麻烦的事,尤其是其中的紧固件,螺纹上往往被锌淤塞影响使用,这部分零件改用机械镀锌反而十分方便。热浸镀锌生产大件,机械镀锌生产小件,两种工艺都充分发挥各自的优点,设备的利用率提高,工厂在产品生产的配套上更具优势。例如,广东顺德华南塑钢管厂以船用零、配件的热浸镀锌为主,但是每天 40 ~ 50t 加工件中总有 1 ~ 2t 小零件。为此需派工人一件件穿铁丝、焊挂钩,选时间停下大件的生产专镀小件。于是常常出现大、小件生产的相互干扰,甚至冲突。增添了机械镀锌工艺和设备后,大、小件生产按工艺分流,热镀锌炉的效率充分发挥,小件的生产在时间和质量上也得到保证。

线路金具中的小件采用机械镀锌是一种合理的选择,这部分零件主要是可锻铸铁件和有螺纹的紧固件,正好是机械镀锌的优势。在具体的操作上可以参照本章前节铸铁件和紧固件机械镀锌的工艺方法。

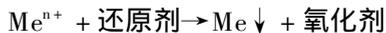
第十三篇

化学镀新工艺、新技术

第一章 概 论

第一节 概 述

化学镀也称为无电解镀,是一种不使用外电源,而是利用还原剂使溶液中的金属离子在基体表面还原沉积的化学处理方法,即



化学镀是一个自催化的还原过程,也就是基体表面及在其上析出的金属都具有自催化能力,使镀层能够不断增厚。

化学镀工艺不需要直流电源设备,前处理工艺较为简单,在金属和非金属材料上都能进行镀覆。由于不存在电流分布的问题,所以在形状复杂的零件表面也能获得厚度均匀的镀层。其催化特点可使镀件表面形成任意厚度的镀层。重复镀双层时也有很高的结合力。镀层孔隙少,致密性好,硬度高,耐腐蚀性和耐磨性强,某些化学镀层还具有独特的化学、机械或磁性能。但是,由于化学镀的镀液中氧化剂(金属离子)与还原剂同时存在,处于热力学不稳定状态,即镀液稳定性差。而且沉积速度慢,工作温度高。所以,镀液中除金属盐、还原剂外,还必须加入增强金属离子稳定性的络合剂、防止 pH 值明显变化的缓冲剂和 pH 调节剂、防止镀液自然分解的稳定剂、促进沉积的加速剂,以及光亮剂、润湿剂等。

可以进行化学镀的金属有镍,铜,钴,银,金,钯,铂等和相应的合金。化学镀通常制得是二元合金,如 Ni-P, Cu-P, Ni-B 等。也可以获得三元或四元合金,如 Ni-Cu-P,

Ni-Sn-P, Ni-Zn-P 和 Ni-Re-Zn-P 等。

近年来,化学镀发展迅速,应用范围不断扩展,尤其是在电子工业、塑料电镀、金属基复合材料等领域。

化学镀的发展已有 150 多年的历史,1844 年 Wurtz 通过次亚磷酸盐还原镍盐首次得到镍镀层,1916 年 Roux 注册了第一份化学镀专利,促使化学镀技术真正用于生产的是美国国家标准局(NBS)的 Brenner 和 Riddell,1946 年他们用镍盐和次亚磷酸盐得到化学镀镍层,1950 年申请了美国专利,1955 年美国通用运输公司,建立了第一个化学镀镍生产线。从此,化学镀进入了实际应用的研究领域。研究的方向大多集中在:槽液性能的稳定性、添加剂的筛选、最佳工艺条件的确定等。20 世纪 70~80 年代化学镀得到了快速发展,技术趋于成熟。

与电镀相比,化学镀镀层厚度均匀,针孔少,不需要电源设备,能在非导体上沉积,具有某些特殊性能等优点。它的缺点是成本高,溶液稳定性差,维护、调整和再生困难,镀层脆性大。因此,目前主要是在特殊用途的较大设备上:如石油钻井钻头、喷气发动机的叶轮叶片、液压气缸、摩擦轮等要求耐磨、高硬度的场合等较小的装置部件上应用的较多。另外在磁盘的制做,太空装置上的电缆接头,人体用医学移植器等也有应用。

第二节 化学镀镍

20 世纪 60 年代初期,化学镀镍工艺进入了美国市场,当时的产品都是中等磷含量(5%~8%)的镀层,70 年代后期直至 80 年代后期,对高磷含量(9%~12%)化学镀镍层的研究增加,尤其是化学镀镍非晶合金的发现,使镀层获得了极高的耐蚀性,改善了压应力,延长了疲劳寿命,并具有无磁性等特性,深得广大工程技术人员的青睐。低磷(1%~5%)含量的化学镀镍层则是近期人们研制出的一项新的化学镀工艺的产物。具有独特的性能和应用价值。随着工业发展,化学镀镍多元合金,化学镀镍复合镀层,着色化学镀镍层等应运而生,拓宽了化学镀镍层的应用范围,图 13-1-1 为 1989 年美国化学镀镍市场分布状况。

镀层种类从常见的 Ni-P、Ni-B 层发展到镍多元合金,化学镀镍复合镀层,各种镀层主要用途及性能见表 13-1-1。

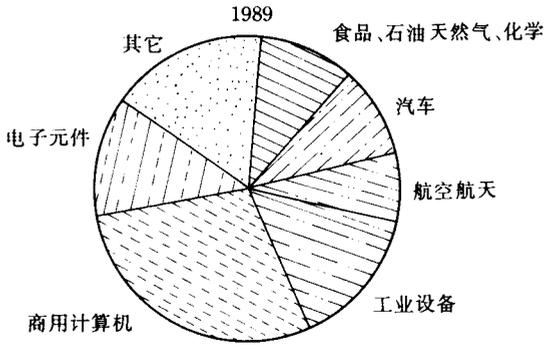


图 13-1-1 1989 年美国化学镀镍市场分布状况

表 13-1-1 EN 已开发的种类

种 类	主 要 用 途	主 要 性 能
Ni-P	酸性(7%~12%-P)工程上用 碱性(<4%-P)电子行业	耐蚀性 耐磨性、导电性
Ni-B	酸性(<3%-B)电子行业 碱性(典型约5%-B)航空行业,如喷气式 飞机发动机零件等	硬度高、耐热性等良好 导电性、焊接性、连接性、较硬、耐磨
Ni-Cu-P	非磁性应用,薄膜电阻器,金属电阻器,医学 装置,厨房设施	耐蚀、耐热、磁性能及电阻性能
Ni-W-P		
Ni-Cr-P		
Ni-Fe-P		
Ni-Zn-P		
Ni-Nb-P		
Ni-W-B		
Ni-Mo-B		
Nb-P-SiC	化工、机械、纺织、造纸等工业部门,如模具、 泵、阀门液压轴、内燃机汽化器部件等	耐磨性、自润滑性
Ni-P-Al ₂ O ₃		
Ni-P-人造金刚石		
Ni-P-CF _x		
Ni-P-TiO ₂		
Ni-P-PTFE		
Ni-P-ZnO ₂		
Ni-B-TiO ₂		
Ni-B-ZnO ₂		

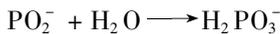
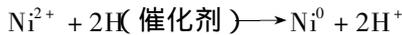
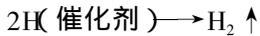
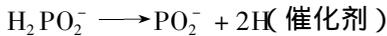
一、化学镀镍机理

化学镀溶液是由可溶性金属盐和还原剂为主要成分,再加入一些辅助成分(如配位剂或配合剂、镀层稳定剂、pH 缓冲剂和光亮剂)而组成的复杂混合液。化学镀镍机理可从以下几方面加以叙述。

(一)化学镀镍反应机理

以亚磷酸钠为还原剂的化学镀镍反应为例,目前说法众多,尚无定论,下面介绍两种典型的说法。

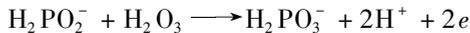
1. 通过原子态氢的化学还原机理



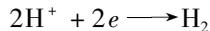
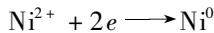
这种机理是化学镀的创始人 A. Brenner 提出的,他认为是从亚磷酸根中产生的原子态氢附着在催化剂表面上,当它遇到 Ni^{2+} 时就使其还原为金属镍。原子态氢结合在一起就形成氢气。

2. 局部电池的电化学还原机理

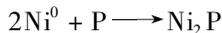
局部阳极反应:



局部阴极反应:



金属化反应:



整个反应可用图 13-1-2 加以说明。

当基体浸入镀液中时,溶液中存在的 Ni^{2+} 、 H_2PO_2^- 、 H^+ 等离子首先吸附在基体表面上,形成局部电池,电池的电动势就是上述反应的驱动力,并在表面形成 Ni—P 镀层。由于局部阳极或局部阴极的位置在不断变化,电子不断移动,从而形成厚度和性能均匀的镀层。在反应进行中,会因 H_2 的析出,pH 值不断下降,溶液中亚磷酸根离子逐渐积累,并形成难溶的亚磷酸镍沉淀,使镀液寿命下降。可见,化学镀镍反应并非单一反应,是一个十分复杂的反应体系,不仅受热力学因素制约,也受动力学因素控制,这就是它的反应

机理至今未能下定论的原因。局部电池理论能简单说明其主反应、副反应和表面的催化活性,并取得一定的有益结果,目前,它已被大多数人所接受。

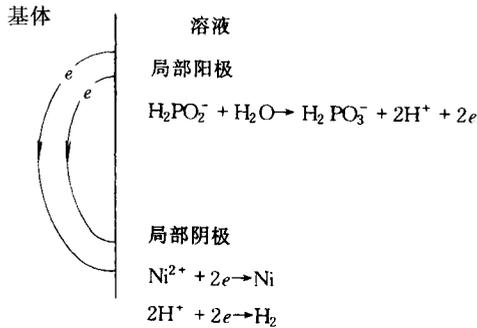
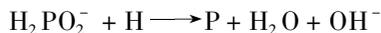


图 13-1-2 局部电池机理图解

(二) 化学镀镍的诱发机理

在研究不同金属对化学镀镍反映的影响时发现,在有的金属上,如 Fe、Co、Ni、Al、Zn 等,可以直接进行化学镀镍,它们称为“催化活性”金属;而另一些金属如 Cu、Ag、Au、黄铜、康铜、不锈钢等,则不能直接在其表面形成化学镀镍层,需要用“催化活性”金属在溶液中与其接触后才能诱发反应。Smith 曾指出:“催化活性”来源于 Ni 等具有特殊表面吸氢的性能,然后发生下列反应:



通过测定各种金属的稳定电位和电位时间曲线,结果发现:

(1) 各种金属或合金在化学镀镍液中有不同的稳定电位值(见表 13-1-2),在 80℃ 的 1-羟乙基叉-1,1-二磷酸(HEDP)化学镀镍液中,稳定电位在 -0.6V 以下者有催化活性,比 -0.55V 正者无催化活性,电位在 -0.55 ~ -0.6V 之间者较难诱发反应。要在特殊条件下,如提高温度,彻底清除表面的钝化膜和加大接触面积时,诱发反应才能发生。

表 13-1-2 各种金属的稳定电位和诱发效果(80℃)

诱发金属	稳定电位	诱发效果
Au	-0.17	无效
Ag	-0.20	无效
黄铜	-0.22	无效
康铜	-0.22	无效

诱发金属	稳定电位	诱发效果
不锈钢	-0.33	无效
Ni - Cr 合金	-0.55	无效
Ni	-0.00	反应缓慢或不反应
Ni - Al 合金	-0.71	有效
Fe	-0.75	有效
Al	-0.76	有效
Zn	-0.94	有效
Ni - P 合金 N 电镀 N :	-0.72	有效
Cu + Al	-0.76	有效
Cu + Fe	-0.75	有效

(2) 诱发反应的有效性可以从金属的稳定电位 - 时间曲线看出, 因为诱发反应的发生和稳定电位的负移是同时发生, 而反应的连续进行是与基体金属稳定电位达到一定的负值相对应。用锌接触黄铜时, 稳定电位在瞬间(0.5 ~ 2s)迅速负移到 -0.76V(见图 13-1-3), 60s 后锌与黄铜脱离接触, 稳定电位不回复至黄铜的电位(-0.22V), 而是降至镍磷镀层的 -0.72V, 说明基体已形成镍磷镀层, 化学镀可以继续。图 13-1-4 所示为用镍铬丝诱发黄铜的电位 - 时间曲线, 曲线上没有出现瞬间电位突变, 电位慢慢负移, 并且最终只达到 -0.55V, 因此, 诱发反应不能实现。它脱离接触后, 电位迅速回到 -0.22V, 说明基体表面未沉积 Ni。

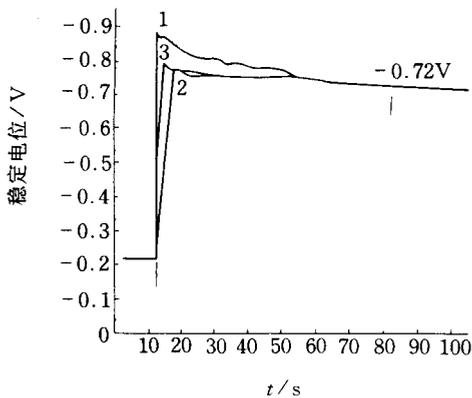


图 13-1-3 各种金属诱发铜反应时的稳定电位 - 时间曲线(液温 80℃)

诱发金属 :1—Zn 2—镍铝合金 3—Al

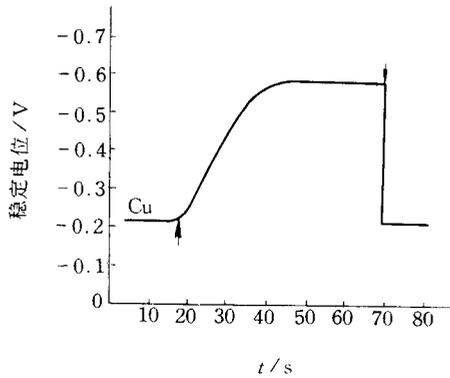


图 13-1-4 镍铬丝诱发铜反应时的稳定电位-时间曲线(镀液温度 80℃)

(三) 化学镀镍稳定剂与稳定机理

在化学镀镍过程中,镍离子被还原为金属镍,同时次磷酸根被氧化为亚磷酸根,它与 Ni^{2+} 会形成细小弥散的亚磷酸颗粒。此外,镀液中还存在灰尘砂粒等,这些细小弥散的颗粒不仅会导致镀层的粗糙不平,表面也能自行催化还原,导致镀液连锁反应和分解,放出氢气,形成细小的黑色沉淀物。沉淀速度越快的镀液,其自发分解的趋势越大。被镀面积和镀液容积之比(装置量)太大,配位剂选择不当或浓度不足,也影响镀液的稳定性。

为了防止镀液自发分解,使还原反应只在被镀基体表面上进行,有必要在镀液中加入稳定剂。其作用机理是:吸附在微粒或胶粒表面,抑制镍在微粒表面上的还原,或通过配位作用,使亚磷酸或硼酸与 Ni 形成微粒,达到抑制镀液自发分解,稳定镀液的目的。稳定剂主要有四大类:

- (1) 重金属离子,如铅、铋、锌、镉、铈、铊等;
- (2) 含氧酸盐,如钼酸盐、碘酸盐等;
- (3) 含硫化合物,如硫脲及其衍生物,3—5 异硫脲、翁盐丙烷磺酸盐,巯基苯吡啶等;
- (4) 有机酸衍生物,如甲基四羟基邻苯二甲酸酐、六内亚甲基四邻苯二甲酸酐等。

稳定剂除使镀液稳定外,还兼有增光、加速和提高镀层耐蚀性的作用,加入不当也会带来负作用,使用时要十分注意。

二、化学镀镍的镀液组成及工艺条件

化学镀溶液是由可溶性金属盐和还原剂为主要成分,再加入一些辅助成分(如配位剂或配合剂、镀层稳定剂、pH 缓冲剂和光亮剂)而组成的复杂混合液。

(一) 以亚磷酸钠为还原剂的化学镀镍溶液及工艺

经典的化学镀镍工艺,大多数为酸性溶液,在 85℃ 至 90℃ 高温厂施镀,使用的镀液组成及工艺条件如表 13-1-1 的 1、2、3 配方所示。

作为工业应用,要求配好的溶液不产生自发分解,溶液要有足够长的寿命,在施镀过程中金属离子、还原剂及辅助成分易于补充。因此,作为工业应用应注意以下几点:

1. Ni^{2+} 与 H_2PO_2^- 的摩尔比

施镀过程中, Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- 都在消耗,根据消耗的比例加以补充。辅助成分虽然不消耗,但在高温下分解、缩聚等反应,也应正确加以补充。

2. 温度对沉积速度和镀层中磷含量有明显影响

预得到一定厚度和磷含量的镀层,控制温度很重要,如图 13-1-5 所示,温度升高,沉积速度增加,而镀层中磷含量降低,85~95℃ 下,施镀的镀层中,磷含量比较稳定。

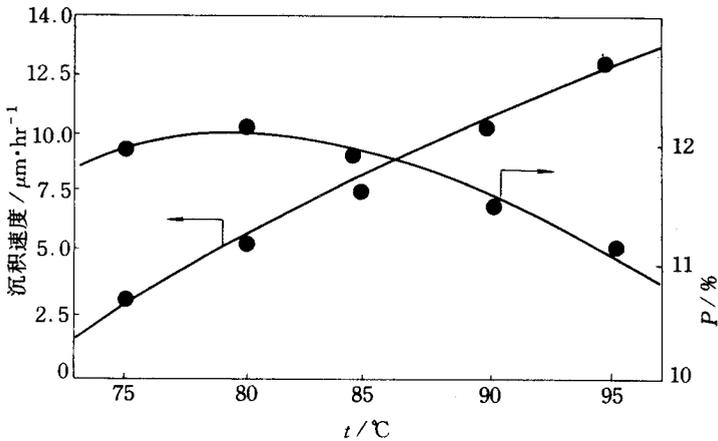


图 13-1-5 温度对沉积速度和磷含量的影响

3. pH 值的调整

在施镀过程中,由于 pH 值不断降低,在施镀过程用 NaOH 溶液进行调整,用以维持 pH 值稳定在一定范围之内。

除了以上经典的化学镀镍溶液之外,如表 13-1-3 中 4、5 所示,发展低温镀镍溶液,克服高温带来的一系列问题。一般在高温镀镍溶液基础之上,添加一定量有选择性的配位剂(如乳酸、乙醇酸、柠檬酸及盐、醋酸盐、琥珀酸、丙酸、酒石酸盐、焦磷酸盐等),能降低 Ni^{2+} 沉积过程的活化能,稳定沉积速度,从而起到降低施镀温度,提高镀层光亮的作用。添加适量的稳定化剂(如硫脲、重金属盐、硫代硫酸盐、铈盐、三乙醇胺、卤化物等)对降低施镀温度也有一定作用。低温化学镀镍是相对高温工艺而言,前者是碱性的

溶液,而经典的高温镀液多为酸性镀液。

表 13-1-3 化学镀镍工艺规范

名 称	溶液浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)				
	1	2	3	4	5
硫酸镍	20~25	25	30	25	20
次磷酸钠	15~20	20	15~30	25	30
醋酸钠	10		15		
柠檬酸钠	10		15		10
丁二酸			5		
乳 酸		25			
焦磷酸钠				80	
硼 酸		20			
氟化钠		1			
氯化铵					30
氨 水				30~50	
氨基乙酸			5~15		
聚乙二醇		0.1			
pH 值	4.1~4.4	4.4~4.6	3.5~5.4	9~10	9~10
温度/ $^{\circ}\text{C}$	85~90	90~92	90 \pm 5	65	35~45
沉积速度/($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)		约 10	12~15	12~15	

注:1、2、3 为酸性的,4、5 为碱性的,5 仅适用于塑料制品金属化底层。

(二)以硼氢化物(NaBH_4)为还原剂的化学镀镍-硼

近年来化学镀 Ni-B 合金镀层发展很快,由于 Ni-B 合金具有硬度高、熔点高等优点,因此被用于航空发动机和电子零部件上。关于化学镀 Ni-B 的研究工作,20 世纪 60 年代初已有专利发表,大多以 NaBH_4 作为还原剂,也有以 KBH_4 作还原剂的。镀液组成及工艺条件如表 13-1-4 所示。

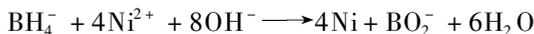
表 13-1-4 化学镀 Ni-B 的镀液组成及工艺条件

名 称	溶液浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
NiCl_2	30
NaOH	40
乙二胺	50(mL/L)
NaBH_4	1.5~2.0
稳定剂	适量

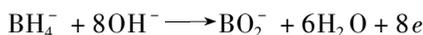
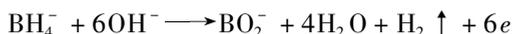
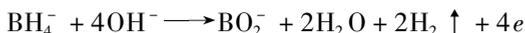
注:pH>12。

NiCl_2 是主盐, NaBH_4 是还原剂, 乙二胺为配合剂。为了保持溶液的稳定, 稳定剂的应用是人们感兴趣的研究内容, 专利配方中推荐的有各种含硫有机物, 某些无机盐及氧化物, 如硫脲、2-巯基苯并噻唑、铅盐、铊盐及三氧化二砷等。据报导, Ti 的加入, 对析氢有强烈的抑制作用, 并与镍共沉积, 促进了镍的析出, 提高沉积速度。

关于化学镀镍硼的反应机理, 早先认为, 在碱性条件下 ($\text{pH} > 12$) 存在下列两种可能反应:



但这个反应机理并没有阐明在镀件表面发生的阴极和阳极反应历程。此后, 又提出关于 BH_4^- 阳极氧化反应的各种假说:

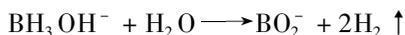
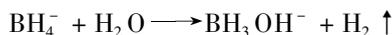


以上反应产生的 $4e$ 、 $6e$ 及 $8e$ 都作为还原镍的电子。氧化反应产物都是 BO_2^- 。

M. E. Elder 曾提出在 Pt 表面上 BH_4^- 的氧化反应为:



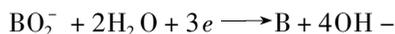
J. A. Gardine 认为 BH_4^- 的水解分两步进行:



水解中间产物 BH_3OH^- 在碱性条件下, 发生还原镍的电子反应:



至于阴极反应, 除了镍的直接还原外, 还有无定形硼的析出和析氢反应:



最后一个反应是化学镀镍硼的一个副反应, 它消耗镀液中还原剂的含量。稳定剂的加入对抑制它的水解起着重要的作用。

第三节 化学镀铜

镀铜多用于钢铁件装饰性 Cu-Ni-Cr 体系的底层以及防锈、防渗碳用钢件和钢焊条的表面层。20 世纪 70 年代以前,只能用氰化物镀铜工艺,70 年代以来从无毒直接电镀铜和化学镀铜两个方面开展了广泛的研究工作,并取得了工业应用。

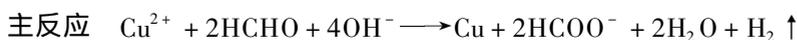
化学镀铜溶液及工艺条件如表 13-1-5 所示,主盐为 CuSO_4 ,还原剂用甲醛(HCHO)配合剂可根据需要选用酒石酸盐、EDTA(乙二胺四乙酸二钠盐)或是选用两种配合剂,组成不同的溶液。

表 13-1-5 化学镀铜工艺规范

名称	溶液浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)											
	1		2		3		4		5		6	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
硫酸铜	10		3.5		14		8		10		28	
酒石酸钾钠		10~50		34.5		40				40		
乙二胺四乙酸二钠盐								10~15				50
甲醛(37%)	10~20 ^②		13.2 ^②		15 ^②		2~3 ^②		20~25		12	
氢氧化钠		10		6.8		20		10		20		20
碳酸钠				3.2								
氯化镍			1									
硫脲					0.5 ^③							
2-巯基苯并噻唑									0.01~0.02			
甲醇(密度 0.79)												200~400 ^②
亚铁氰化钾							0.2~0.3					12.5~13.5
pH 值	11~13		12									
温度/°C	室温		温室		室温		65~70°C		室温			
空气搅拌	需要		需要		需要							

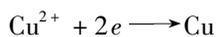
① A、B 两溶液所示含量均系指二溶液相混合后的最终浓度;②含量按 mL/L 计算;③含量按 mg/L 计算。

关于化学镀铜的电极反应,一般认为由主反应和副反应组成:



副反应使甲醛自发消耗,对主反应不利。

从局部电池理论出发,也有人将反应写成:



还原剂甲醛只是在碱性条件下起还原作用。为了防止溶液自催化还原失效,A液、B液先分别配制,使用时再混合。

第二章 化学镀镍工艺

第一节 概 述

化学镀镍是最早开发的化学镀,其应用也最广泛。如用作石油化工的抗蚀层,机械零件的耐磨层和自润滑层,电子元件的钎焊镀层,代替金镀层,非导体(如塑料)的金属化等。由于镍的标准电极电位低(-0.25V),所以要使镍离子从溶液中析出,必须使用强还原剂,如次磷酸钠,硼氢化钠,肼和氨基硼烷等。而最常用的是次磷酸钠。

第二节 次磷酸钠化学镀镍

用次磷酸钠作还原剂得到的是 Ni-P ($3\% \sim 14\%$)合金。一般含磷量高时,镀层变脆,结合力降低,热处理可提高结合力。刚镀出的镀层,磷是以过饱和固溶体形式存在于镍中,呈层状结构,通过热处理形成稳定的 Ni_3P 金属间化合物,产生部分金属化,层状结构消失。镀层的许多优异性能往往与其非晶态结构有关。化学镀镍层硬度高,耐磨。刚镀出的镀层一般维氏硬度为 $300 \sim 600$,最高可达 700 ,高于镀镍层($160 \sim 180$)。含磷 7% 以上,在 400°C 热处理 $1 \sim 2\text{h}$,维氏硬度可达 $900 \sim 1000$,耐磨效果最好。可代替硬铬。但韧性比镀镍层差。

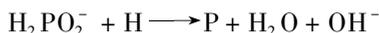
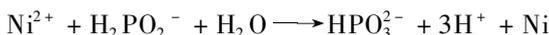
化学镀镍层最低厚度取决于基体表面的粗糙度,抛光后的表面上镀层可薄至 $5\mu\text{m}$,粗糙表面上最低厚度可达 $50\mu\text{m}$ 。厚度大,加之孔隙率低,故耐蚀性好。镀层抗蚀性随磷含量增加而提高。如镀层与基体形成扩散层,耐蚀性进一步增强。当含磷量大于 8% 时镀层为非磁性,有优异的抗氧化性,可焊性也很好。

一、镀液与工艺

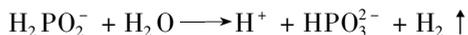
常用镀液分为酸性镀液、碱性镀液以及中低温镀液。酸性镀液较稳定,易于管理,沉积速度快,镀层含磷量高(7% ~ 11%)。工业生产中常用这种镀液。碱性镀液的镀层中含磷量较低(3% ~ 7%),镀液对杂质敏感。管理较麻烦,应用少。中、低温镀液主要用于不耐热材料(如塑料)的镀覆。

次磷酸钠化学镀镍的化学反应:

主反应:



副反应:



其工艺规范见表 13-2-1 和表 13-2-2。

表 13-2-1 酸、碱性化学镀镍磷液基本成分与工艺条件

镀液类型	酸性镀液		碱性镀液	
	1	2	1	2
氯化镍(g/L)	30			21
硫酸镍(g/L)			30 ~ 35	
次磷酸镍(g/L)		1.5		
次磷酸钠(g/L)	10	8.5	10 ~ 17	12
柠檬酸钠(g/L)			85 ~ 100	45
柠檬酸(g/L)		15		
羟基乙酸钠(g/L)	35 ~ 50			
氯化铵(g/L)			50	30
氟化钾(g/L)		9		
添加剂(稳定剂、促进剂、润湿剂)		Pb^{2+} 1ppm		

镀液类型	酸性镀液		碱性镀液	
	1	2	1	2
中和用碱	NaOH		NH ₄ OH	NH ₄ OH
pH	4~6	4.6~4.7	8~10	9~10
温度/℃	90~100	87	85~95	78~82
沉积速度/(μm/h)	15	23	15	
基材		轻金属,镁基材		铝及铝合金

表 13-2-2 中、低温化学镀镍磷液基本成分与工艺条件

镀液类型	中、低温镀液			超低温镀液
	1	2	3	
氯化镍(g/L)	40~60	25		
硫酸镍(g/L)			20~30	
次磷酸镍(g/L)				26.7
次磷酸钠(g/L)	30~60	25	20~30	
柠檬酸钠(g/L)	60~90		10~15	
焦磷酸钠(g/L)		60~70	50	
氯化铵(g/L)			25~40	
羟基乙酸钠(g/L)	10~30			
硫酸铵(g/L)				2.6
醋酸钠(g/L)				4.9
硼酸(g/L)				12
添加剂	适量	适量	适量	适量
pH	5~6	10~10.5	8~10	5.5~6.0
温度/℃	60~65	70~75	40~50	21
沉积速度/(μm/h)		20~30	5~10	

常用镍盐中,硫酸镍价格低,应用更多些。增加镍盐浓度,一般沉积速度增加。但浓度过大时,沉积速度反而下降,镀液稳定性也变差,溶解度较低的硫酸镍还可能结晶析出而影响镀层质量。通常镍盐浓度为 25~40g/L,与次磷酸钠的最佳摩尔比为 0.33~0.35。除硫酸镍外,还可用氯化镍、碳酸镍、醋酸镍、次磷酸镍等。

次磷酸钠浓度增加使沉积速度加快,但同时也使镀液稳定性降低。再者,次磷酸根的氧化产物为亚磷酸根,是对镀液有害的杂质离子,如可能生成亚磷酸镍沉淀,使镀层粗糙,甚至诱发镀液分解。所以一方面要定期分析和添加 Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- ,另一方面要除去

过多的亚磷酸根 HPO_3^{2-} ,常用方法是降温至 70°C 以下 ,加入沉淀剂如 NiSO_4 ,用碱液如氨水调 pH 值 ,充分搅拌 ,室温下静置过夜后进行过滤 ,常需几次过滤。也可用离子交换树脂进行再生处理。处理后的镀液经分析、调节后即可再次使用。

常用络合剂有柠檬酸、羟基乙酸、苹果酸、乳酸及其盐、氯化铵、酒石酸钾钠、三乙醇胺、焦磷酸盐等。络合剂与镍离子形成络合物后降低了溶液中游离镍离子浓度 ,防止亚磷酸镍或氢氧化镍沉淀的生成。焦磷酸盐还可使镀液在较低温度下有较高沉积速度。

缓冲剂有醋酸钠、硼酸等。有些络合剂同时也是缓冲剂 ,如柠檬酸盐、乳酸盐、羟基乙酸盐。镀液 pH 值的控制调节 ,除用缓冲剂外 ,也常用 NaOH 、 Na_2CO_3 或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。镀液使用过程 pH 值将降低 ,必须定期分析 ,用碱中和调节。

其他添加剂有稳定剂、促进剂、润湿剂、光亮剂。稳定剂一般是无机或有机硫化物以及某些重金属离子。如硫脲 ,硫化硫酸盐 ,磺原酸乙酯 , MoO_3 , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} 。稳定剂过多 ,会降低沉积速度。促进剂如氯化钠、脂肪酸等 ,可加快沉积速度。润湿剂常是阴离子表面活性剂 ,如聚乙二醇、平平加、2-乙基己基硫酸钠、正辛基硫酸钠。润湿剂有助于减少针孔 ,提高镀层外观质量。

化学镀镍层是半光亮的 ,加入硒酸、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 或电镀镍的光亮剂如苯二磺酸钠、对甲苯磺酰胺、硫脲等可提高镀层的亮度。

镀液的加热应采用均匀加热的方式 ,如用水套 ,以防局部过热。

对槽壁、挂具 ,加热管表面的沉积物 ,需及时用硝酸除去。

二、镀液的配制

1. 用适量水分别溶解计算量的各试剂。
2. 在搅拌下将络合剂溶液和缓冲剂溶液加入镍盐溶液。
3. 在剧烈搅拌和 40°C 以下将次磷酸钠溶液加入 2. 中。
4. 他促进剂、稳定剂、表面活性剂等可溶解后加入。
5. 加水至规定体积。调 pH 值至工艺规范。
6. 静置后过滤。

第三节 硼氢化物化学镀镍

以硼氢化物为还原剂所得镀层是含 Ni - B (含硼 1% ~ 8%)合金。刚镀出的镀层是

无定形结构。在 400℃加热 1h 后转化为结晶形的 Ni_3B 镍硼化物。镀层中硼含量随镀液 pH 值升高而减少。镀层硬度高,含硼 1% 时,不经热处理显微硬度可达 $8 \times 10^3 \text{ MPa}$,比 Ni-P 镀层高得多。耐磨性更高。若经 400℃热处理,硬度还会提高。熔点(1450℃)高于 Ni-P 镀层(890℃)。镀层有较好的可焊性。含硼小于 1% 的 Ni-B 镀层可焊性优于 Ni-P 镀层。含硼 4%~5% 时镀层为非磁性,热处理后转变为有磁性。含硼 3%~6% 时仍保持良好延展性。其润滑性和耐磨性皆优于 Ni-P 镀层。

一、镀液的组成与工艺

硼氢化物是强还原剂。在较低温度下就可使镍还原析出。特别适用于塑料表面导电层的镀覆。在酸性溶液中,硼氢化物会因水解而迅速分解。因此硼氢化物镀液都是 pH > 10 的强碱性溶液。

化学镀时化学反应为:

主反应:



副反应:



工艺规范见表 13-2-3。

表 13-2-3 化学镀镍磷液基本成分与工艺条件

配方号	1	2	3	4	5
氯化镍(g/L)	20~30				0.23~2.3(重量)
硫酸镍(g/L)		20	30	24	
硼氢化钠(g/L)	0.65~0.85	2.3	0.5		0.01~0.08(重量)
次磷酸钠(g/L)				31	
二甲基胺基硼烷(g/L)				0.6~3	
乙二胺(g/L)	45~60		60		0.09~0.9(重量)
酒石酸钾钠(g/L)		40			1.1~11.3(重量)
氟化钠(g/L)			3		
氯化铅(g/L)			0.06		
氢氧化钠(g/L)	40~46	至 pH12.5	40		1.0~6.0(重量)
乙醇酸(g/L)				30	
硝基苯并咪唑(g/L)					0.0007~0.013(重量)

配方号	1	2	3	4	5
尿嘧啶/(g/L)					0.00005 ~ 0.01(% 重量)
乙醇/(g/L)					0.43 ~ 8.0(% 重量)
pH	13 ~ 14	12.5			
温度/°C	85 ~ 95	40 ~ 50	90 ~ 95		
沉积速度/($\mu\text{m}/\text{h}$)	~ 10				

镀液为强碱性,因此,为防止出现氢氧化镍沉淀和镀液分解,必须加入络合剂和稳定剂。常用络合剂如酒石酸盐、柠檬酸盐、乙二胺、EDTA、三乙撑四胺等。其中乙二胺是硼氢化钠镀液的有效络合剂,乙二胺与 Ni^{2+} 的摩尔比以 7.2 为宜。稳定剂有氟化钠、氯化铅、二价硫化物、焦亚硫酸钾等。焦亚硫酸钾的加入还可使工作温度降低。

工艺维护与次磷酸盐化学镀镍液基本相同。

含硼镀液成本比次磷酸盐镀液高得多。如在次磷酸盐镀液中加入二甲基胺基硼烷 DMAB(如配方 4),所得镀层为 Ni-P-B 合金,性能与 Ni-B 合金相近,但成本降低。若配方中去掉次磷酸钠,则成为 Ni-B 合金镀液。去掉 DMAB,则为 Ni-P 合金镀液。

二、镀液的配制

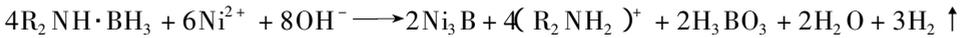
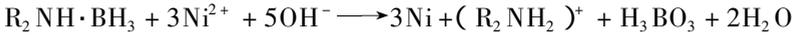
1. 除硼氢化钠外,将其他试剂用适量水溶解。
2. 将镍盐溶液与络合物溶液均匀混合。
3. 加入稳定剂溶液和大部分氢氧化钠溶液。
4. 将硼氢化物溶解在余下的少部分氢氧化钠溶液中,然后在搅拌下加入 3. 中。
5. 加水至规定体积。

第四节 胺基硼烷和胼化学镀镍

用胺基硼烷作还原剂所得镀层也是 Ni-B 合金,因而镀层性质及应用范围与硼氢化钠为还原剂的镀层相近。

用胼(N_2H_4)作还原剂时,镀层含镍 97% ~ 99.5%,可满足需纯镍层的要求。镀层磁性好,可用于磁膜。在纤维增强金属基复合材料的制备中,也有实用价值。但镀层的耐腐蚀性、耐磨性和硬度较镍硼合金、镍磷合金差,内应力高,脆性大。

常用胺基硼烷为二甲基胺基硼烷(DMAB)和二乙基胺基硼烷(DEAB)。化学镀时的化学反应为,



式中 R = CH₃ 或 CH₃CH₂。

这类镀液的特点是 pH 值的范围很宽,弱碱、中性、弱酸性溶液均可。但 pH 值过低,胺基硼烷会分解。在相同温度下,沉积速度高于次磷酸盐镀液。在次磷酸盐镀液中没有催化能力的金属,如银和铜等,在这类镀液中有足够的催化作用,使沉积过程自发进行。因操作温度低,尤其适用于塑料的镀覆。其工艺规范见表 13-2-4。

表 13-2-4 胺基硼烷和胂化学镀镍硼液基本成分与工艺条件

镀液类型	胺基硼烷镀液			胂镀液	
	1	2	3	1	2
氯化镍(g/L)	24~50	30	30		20
硫酸镍(g/L)			93	60	
二甲基胺基硼烷(g/L)	3~4.8		37		
二乙基胺基硼烷(g/L)		3			
胂(g/L)				100	50
柠檬酸钠(g/L)		10			
羟基乙酸(g/L)				60	
醋酸钠(g/L)	18~37	20		25	
酒石酸钾钠(g/L)					6
丁二酸钠(g/L)		20			
甲醇(g/L)		5			
硼酸(g/L)			25		
添加剂	适量	适量	适量	适量	适量
pH	5~5.5	5~6	4.3	11	10
温度/°C	70~75	65	27	90	95
沉积速度(μm/h)	7~12	6~12	2.3	12.5	0.22

用胂作还原剂时的化学反应:



胂的还原能力较次磷酸钠和硼氢化物差。镀液稳定性差,操作管理较难,沉积速度慢。

第三章 化学镀铜工艺

第一节 概 述

化学镀铜主要用于非金属材料的表面金属化和印制电路板孔的金属化及电子仪器的屏蔽层。化学镀铜层通常很薄,只有 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。作为功能性镀层时厚度较大,为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。化学镀铜层的物理机械性能与金属铜差异较大,尤其是延展性和韧性较金属铜差。如化学镀铜时氢渗入镀层或 Cu_2O 、有机杂质等夹杂在镀层中,都可能使镀层呈脆性。适当的添加剂、镀后处理及加强搅拌可改善其延展性。镀层的硬度较高,显微硬度通常为 $200 \sim 215 \text{kg}/\text{mm}^2$ 。镀层电阻率比实体金属铜大。

第二节 镀液的组成与工艺

由不同镀液得到的化学镀铜层均为纯铜。铜的标准电位为正值,较易从溶液中析出。最常用的还原剂是甲醛,但甲醛有强烈臭味,对人体有害。因此,近年来也采用其他还原剂,如肼、次磷酸钠、硼氢化物和乙醛酸等,但应用很少。酒石酸钾钠和乙二胺四乙酸(EDTA)是常用络合剂,前者价格便宜,后者的镀液稳定性更好。

化学镀铜的化学反应:

主反应：



副反应：



甲醛歧化的副反应是自身无意义的消耗,第二个副反应的 Cu_2O 会歧化生成分散在镀液中的铜微粒,导致镀液分解。因此,应尽量减少这些副反应,如加络合剂、稳定剂等添加剂。工艺规范见表 13-3-1~表 13-3-3。

表 13-3-1 酒石酸钾钠化学镀铜液基本成分与工艺条件

配方号	1	2	3	4	5
硫酸铜/(g/L)	10~15	20	10	35~70	10
甲醛(37%~40%)(mL/L)	10~20	5~8	5~8	20~30	
硼氢化钠/(g/L)					1.3
酒石酸钾钠/(g/L)	40~50	100	25	170~200	22
氢氧化钠/(g/L)	10~20	30	15	50~70	
碳酸钠/(g/L)		15			10
氨水(25%)(mL/L)					140
氯化镍/(g/L)	0~1				
添加剂				适量	
pH	12~12.8	12.5	12.5~13		13~13.5
温度/°C	10~30	21~35	15~25		20
沉积速度/($\mu\text{m}/\text{h}$)	0.5	6~8			3

表 13-3-2 EDTA 化学镀铜液基本成分与工艺条件

配方号	1	2	3	4
硫酸铜/(g/L)	10	10~15	12.5	7.5
甲醛(37%~40%)(mL/L)	5	6~10		
硼氢化钠/(g/L)			0.08	
EDTA 二钠盐/(g/L)	20	30~50	45	93
α, α' -联吡啶/(g/L)		0.1		
氢氧化钠/(g/L)	14	15~20		
氰化钠/(g/L)			0.4	

配方号	1	2	3	4
乙醛酸(g/L)				14.8
添加剂(g/L)				0.01
pH	12~13	12~12.5	13	12.5
温度/°C	室温	60~65	25	60
沉积速度($\mu\text{m}/\text{h}$)		4~5	2.5	4

表 13-3-3 其他类型化学镀铜液基本成分与工艺条件

配方号	1	2	3	4	5
硫酸铜(g/L)	14	8~24	30		8~12.5
氧化铜(g/L)				4	
甲醛(37%~40%)(mL/L)	45	10~15	160		
次磷酸钠(g/L)				53	
酒石酸钾钠(g/L)	16	7~21	140		
EDTA二钠盐(g/L)	20	12~25	12		
三乙醇胺(g/L)			5		
α, α' -联吡啶(g/L)		0.01~0.02		0.04	
亚铁氰化钾(g/L)		0.01~0.03			
二乙基二硫代羧酸钠(g/L)			0.01		
N-羟基乙二胺三乙酸(g/L)					15~20
添加剂					PB ₁ 5~10 PB ₂ 0.01~0.02
氢氧化钠 NaOH(g/L)	12	10~20	50		
氰化钠 NaCN(g/L)				0.001	
pH	12.5	12~13	11.5~12	4.5	1.5~3.5
温度/°C	15~50	35~50	10~30	80	60~70
沉积速度($\mu\text{m}/\text{h}$)	1~2	1~2	20		

有时采用二次施镀的高速镀液,表 13-3-4 为用于陶瓷片的化学镀铜工艺条件。

表 13-3-4 快速化学镀铜液基本成分与工艺条件

镀液类型	一次镀液	二次镀液
二氯化铜(mol/L)	0.06	0.06
EDTA(mol/L)	0.10	0.02
TEA(mol/L)		0.20
甲醛(0.37%)(mL/L)	16	16

镀液类型	一次镀液	二次镀液
α, α' -联吡啶 (mg/L)	20	20
亚铁氰化钾 (mg/L)	30	30
pH	13	12.7
温度/°C	60	60
时间/min	2	8
厚度/ μm	3 ~ 3.5	

化学镀铜的主盐常用硫酸铜,也可用硝酸铜、氯化铜、碳酸铜、氧化铜和酒石酸铜等。铜盐浓度增加,沉积速度逐渐增至一定值。镀层质量与铜盐浓度关系不大。但浓溶液稳定性较稀溶液差,所以浓度大时常加入稳定剂。

络合剂减小了 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 和 Cu 的副反应趋势,提高了镀液稳定性。除 EDTA 和酒石酸钾钠外,镀铜络合剂还有三乙醇胺、柠檬酸及其盐、乙二胺、氨基三甲叉膦酸、四羟基丙基乙二胺等。为了既能稳定镀液,又不至成本过高,常使用组合络合剂。在酒石酸钾钠的基础上再加 EDTA 是最常用的组合方式。组合络合剂是化学镀铜络合剂的一个发展方向。

还原剂常用甲醛。甲醛必须在 $\text{pH} > 11$ 的碱性介质中才有还原作用。且随 pH 值增加,还原能力增加。随甲醛浓度增加,铜的沉积速度略有增加,镀液稳定性降低。在操作过程中,甲醛消耗较大,应注意定期分析补充。

添加剂包括稳定剂、加速剂、表面活性剂。

稳定剂的作用与络合剂一样,是为了提高镀液稳定性,但添加量比络合剂少得多。稳定剂是含氮或硫的化合物,如氰化物、硫化物、硫氰化物、亚铁氰化钾、 α, α' -联吡啶、 α, α' -硫代乙二醇、邻二氮杂菲、二乙基二硫代氨基甲酸钠、吡咯、硫脲、M 促进剂等。如同时含硫和氮,则效果更好,如 M 促进剂、硫脲、铜试剂等。几种稳定剂混合使用比单独使用有更好的稳定作用和更高的镀速。如 α, α' -联吡啶 + 硫氰化钾、 α, α' -联吡啶 + 亚铁氰化钾、 α, α' -联吡啶 + α, α' -硫代乙二醇等。

加速剂有去极化作用,因而能加快沉积速度。常用的加速剂有苯并二氮唑、胍、2-巯基苯并噻唑等,许多稳定剂同时也是加速剂。

表面活性剂使表面张力降低,有助于氢气的析出,以减少镀层的脆性。非离子型表面活性剂效果较好,如脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇胺等。

有时也加某些金属离子。如加 Ca^{2+} 提高沉积速度,加 Ni^{2+} 或 Co^{2+} 提高镀层结合力;加 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 可提高镀液稳定性和镀层韧性。但添加量很少,应严格控制。

镀液装载量(被镀面积与溶液体积之比)应当适当,过高易导致镀液分解。一般控制在 $1.5 \sim 3 \text{dm}^2/\text{L}$ 。

搅拌宜采用空气搅拌,以便抑制 Cu_2O 的生成,同时加速氢气的逸出,使镀层致密,结合力好。

连续或定期过滤镀液可及时除去镀液中的铜微粒及其他机械杂质,防止镀液异常分解,提高镀层质量。对槽壁上的附着物也应及时清除。

第三节 镀液的配制

1. 用适量水分别溶解铜盐、络合剂、碱、缓冲剂和稳定剂。
2. 将铜盐溶液与络合剂溶液混合。
3. 将碱溶液和缓冲溶液与 2. 混合。
4. 将稳定剂溶液加入 3. 中,如有沉淀或机械杂质应过滤。
5. 加还原剂溶液于 4. 中。
6. 加水至规定体积,调 pH 至规定值。

每次操作结束,镀液若要放置一段时间,需用稀硫酸将镀液 pH 降至 $7 \sim 9$,以防镀液分解。使用前,再用稀 NaOH 溶液调至规定值。

第四章 化学镀钴工艺

第一节 概 述

化学镀钴层具有晶体结构,硬度较高。热处理对结构影响不大。但在 400°C 左右热处理后,硬度可达最大,这与化学镀Ni-P镀层相似。化学镀Co-P和Co-B镀层具有优良的磁性,而且可以通过改变镀液组成,调节pH和温度,获得具有不同磁性的镀层。Co-P镀层一般是硬磁性的,矫顽系数在 $200\sim 1000\text{Oe}$ (奥斯特),改变工艺条件,可获得 $100\sim 200\text{Oe}$,甚至 $1\sim 10\text{Oe}$ 的软磁性镀层。所以化学镀钴层广泛用于电子工业和计算机制造工业。

化学镀钴液的组成与化学镀镍液基本相似,采用次磷酸钠、硼氢化物等强还原剂,主要是用次磷酸钠。但钴的标准电极电位比镍负,为 -0.28V ,所以,化学镀钴比镀镍要难些,只有在碱性条件下,钴才有较高沉积速度。

第二节 次磷酸钠化学镀钴

用次磷酸钠作还原剂得到的是Co-P合金镀层,磷含量在 $1\%\sim 6\%$ 之间。

化学反应为(式中X为络合剂):



次磷酸盐镀盐又可分为含铵盐 and 不含铵盐的镀液,见表 13-4-1。

表 13-4-1 次磷酸钠化学镀钴液基本成分与工艺条件

镀液类型	铵盐镀液			无铵盐镀液	
	1	2	3	1	2
氯化钴(g/L)	30				
硫酸钴(g/L)		30	28	28	14
次磷酸钠(g/L)	20	25	21	21	16
柠檬酸钠(g/L)	100	65		60	
酒石酸钾钠(g/L)					141
焦磷酸钠(g/L)			106		
氯化铵(g/L)	50	40			
硫酸铵(g/L)			66		
硼酸(g/L)				31	
pH	9~10	8~9	10(NH ₃ ·H ₂ O)	7(NaOH)	9~10(NH ₃ ·H ₂ O)
温度/°C	90~92	75~80	69~71	90	90
沉积速度(μm/h)	3~10			10	16

镀液的沉积速度最大时, Co^{2+} 浓度常有一定值。如酒石酸盐-铵盐镀液中, Co^{2+} 浓度为 0.05mol/L; 柠檬酸盐- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 镀液中, 约为 0.07mol/L; 柠檬酸盐-NaOH 镀液中约为 0.05mol/L; 酒石酸钾钠-NaOH 镀液中, 为 0.1mol/L; 以焦磷酸钠为络合剂时, 约为 0.13mol/L。

还原剂次磷酸钠的浓度为 0.10~0.16mol/L 时, 一般镀液有最高沉积速度。而焦磷酸盐低温镀钴液中。适宜的浓度范围为 0.18~0.25mol/L。

各成分的作用和镀液维护与化学镀镍液相似。

镀液的配制可参考化学镀镍。

第三节 硼氢化物和胼化学镀钴

用硼氢化物和胼作还原剂得到的分别是 Co-B 与 Co-N(含氮 < 2%) 合金镀层, 主

要用作磁性镀层。工艺规范见表 13-4-2。

表 13-4-2 硼氢化物和胼化学镀钴基本成分与工艺条件

配 方 号	1	2	3	4
氯化钴(g/L)	20~25	100	12	14
硼氢化钠(g/L)	0.6~1.0			
DMAB(g/L)		3		
盐酸胼(g/L)			69	
胼(g/L)				58
柠檬酸钠(g/L)				206
酒石酸钾钠(g/L)			113	
氯化铵(g/L)	1~5			
乙二醇(g/L)	50~60			
pH			11.0	11.5~12
温度/°C	60	60~70		92~95
沉积速度($\mu\text{m}/\text{h}$)			6	4

镀液中各成分的作用、镀液的维护和镀液配制与化学镀镍基本相同。

第五章 化学镀银工艺

第一节 镀液组成与工艺

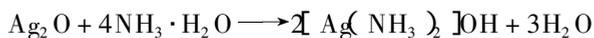
化学镀银主要用于制作反光镜和非导体表面金属化,特别是几何形状复杂、不易电镀的非导体零件。化学镀银层纯度高,结晶性好。镀层外观较暗,经抛光后光泽性好,许多性质与电镀银层相似,有很好的导电性、导热性和可焊性。但化学稳定性较差,在空气中易变色。所以镀后应立即用水充分清洗,尽快进行下一步电镀工序或涂覆保护膜。

银的标准电极电位是 0.8V , 容易被还原,用弱还原剂在室温下即可。

由于化学镀银液稳定性差,所以通常是分别配制银盐溶液和还原剂溶液。在镀银时再将两种溶液混合。而且大多数镀液使用一次后就自行分解而不能继续使用,因而成本高。银液多数是用银氨络合物溶液,也有用银氰络合物溶液,还原剂有酒石酸盐、葡萄糖、甲醛及肼等。

化学镀银的化学反应原理:

配银液时:



镀银时:

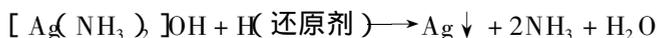


表 13-5-1 给出用不同还原剂镀银的工艺规范。

表 13-5-1 化学镀银液的基本成分与工艺条件

镀液类型		浸 镀 液			喷 镀 液		
		1	2	3	1	2	3
银液	硝酸银/g	20	3.5	60		7.5~8	25
	氨水/mL	适量	适量	60	适量	适量	100
	氢氧化钠/g		2.5				
	氢氧化钾/g					2.5	
	蒸馏水/mL	1000	60	1000	1000	1000	1000
还原液	酒石酸钾钠/g	100					
	葡萄糖/g		45			2.2	
	酒石酸/g		4				
	甲醛(37%~40%) /mL			65	9		
	乙醇/mL		100				
	乙二醛/mL						20
	三乙醇胺/mL						8
	水/mL	1000	1000	1000	1000	1000	1000
温度/°C	10~20	15~20	15~20	室温	室温	室温	
时间/min	10						

银盐浓度增加,沉积速度和镀层厚度增加,但镀液稳定性降低。

络合剂通常是氨水。氨浓度高,镀液稳定性好,但起始沉积速度降低。氰化钠作络合剂时,浓度低,沉积速度快,但镀液稳定性差,通常在 1g/L 左右时既有较好的稳定性又有较高的沉积速度。

常用化学镀银还原剂的能力依次为:甲醛>葡萄糖>酒石酸钾钠。提高还原剂的浓度,可增加沉积速度。除这几种还原剂外,还可用胍、硼氢化物和二价铁等。

稳定剂能抑制溶液的分解反应,延长溶液使用寿命,还可控制沉积速度。所用物质有:明胶,吡啶,溴化物,碘化物,氟化物,铜盐,汞盐,铅盐,硫脲,十二烷基醋酸盐等。

温度高,沉积速度快;温度低,镀液稳定性好。一般在室温或低于室温施镀。

第二节 镀液的配制

一、银液的配制

(1)用适量水分别溶解硝酸银和氢氧化钠。

(2)将氢氧化钠溶液加入硝酸银溶液,此时溶液出现黑色沉淀。如是不含氢氧化钠的镀液,则在搅拌下加入氨水至溶液出现黑色沉淀。

(3)在不断搅拌下,缓慢加入氨水至沉淀溶解,再过量2~3滴。

(4)加水至规定体积。

二、还原液的配制

(1)酒石酸钾钠或葡萄糖还原液 用适量水溶解酒石酸钾钠或葡萄糖后,加水至规定体积。

(2)葡萄糖-酒石酸还原液 将葡萄糖和酒石酸依次溶解于1000mL水中,煮沸10min,冷却至室温后加入乙醇。

(3)醛类-三乙醇胺还原液 在适量水中,于搅拌下加入三乙醇胺,再加入醛,溶解后加水至规定体积。

第三节 镀液的管理

硝酸银的碱性溶液长期存放时,因水分蒸发,在容器壁上可能形成易爆的雷银($\text{AgNH}_3 \cdot \text{AgN}$ 等的混合物),所以镀液宜现配现用。如需要存放,应装入深色容器或不透光容器,置于阴凉避光处。用过的废液也可能生成雷银,因此应加入盐酸,以便生成氯化银沉淀。这既消除了易爆的危险性,又可回收银。

由于化学镀银液稳定性差,是一次性使用溶液,为充分利用银液,应尽量提高零件的装载密度。

第六章 化学镀金工艺

第一节 镀液的组成与工艺

化学镀金层的化学稳定性高,导电性优良,摩擦系数小。主要用于电子元件的接触点。也用于光学仪器,如无线电波反射器,光线选择过滤器等。如用硼氢化物作还原剂,可得纯度很高的镀金层。

化学镀金液如用氯化金(AuCl_3)作金盐,一般是分别配制金液与还原液。如用金溴酸(HAuBr_4)、金氯酸(HAuCl_4)和金氰酸等则不必分别配制。见表 13-6-1 和表 13-6-2。

表 13-6-1 氯化金化学镀金液基本成分与工艺条件

配方号		1	2	3	4
金液	氯化金/g	10	20	25	1.5
	氯化钠/g	5			
	氢氧化钠/g				适量
	碳酸钠/g			25	
	水/mL	800	100	1000	200
还原液	酒石酸/g	22.5			
	甲醛(37%~40%)mL		20	40	
	葡萄糖/g		2.5		
	乙醇/mL	380	20		
	丙三醇/mL				1份(体积)
	氢氧化钠/g	300	5		
	碳酸钠/g			40	
	水/mL	600	300	1000	1份(体积)

表 13-6-2 其他金化合物化学镀金液基本成分与工艺条件

氰化金钾(g/L)		1	6.5			
氰化金钠(g/L)	2					
金氯酸(g/L)				3	10	
金溴酸(g/L)						32
次磷酸钠(g/L)	10	10				
甲醛(37%~40%)(mL/L)			10	10		
胼(g/L)					90	
柠檬酸钠(g/L)	50		30			
柠檬酸铵(g/L)		50				
氯化铵(g/L)	75	75			81	
氯化钯(g/L)			2			
氯化镍(g/L)		2				
氨水(25%)(mL/L)			500			
碳酸钠(g/L)				30		
亚硫酸钠(g/L)					202	
亚硫酸铵(g/L)						150
羟氨						66
环己胺(g/L)					130	148
pH	7~7.5	7~7.5			8	
温度/°C	92~95	70~80		8	85	80
沉积速度($\mu\text{m}/\text{h}$)	4.7	10(min)			3.8	2.2~5
基材	铜合金		铜、铜合金	玻璃	镍	非导体

金盐和还原剂浓度增加使沉积速度加快,但使镀液稳定性降低。还原剂种类较多,有次磷酸钠、甲醛、酒石酸盐、葡萄糖、胼、羟氨和硼氢化物等。

常用络合剂如氨、氯化物、亚硫酸盐、氰化物等。为增加镀液稳定性也可加入适量稳定剂如 Pd^{2+} 、 Ni^{2+} 等。但过量则使沉积速度迅速降低。

第二节 镀液的配制

1. 分别用适量水溶解各种试剂。
2. 将金液与络合剂溶液混合。
3. 将还原剂溶液加入 2. 中。
4. 将缓冲剂溶液、稳定剂溶液加入 3. 中。
5. 加水至规定体积 过滤。

第七章 化学镀锡工艺

由于镀锡层的焊接性能很好,而广泛应用于电子元件和印制板的可焊性镀层。但是锡的自催化活性低,用甲醛、次磷酸盐、硼氢化物等还原剂难以获得化学镀锡层。实际上,镀锡层更多的是利用电镀制取。在化学镀锡中,采用 TiCl_3 作还原剂效果较好,其工艺规范可见表 13-7-1。

表 13-7-1 化学镀锡液基本成分与工艺条件

配 方 号	1	2
氯化亚锡(g/L)	30	
次磷酸钠(g/L)	25	
硫脲(g/L)	60	
盐酸(mL/L)	50	
氟钨酸钾(g/L)	1	
三氯化钛(盐酸溶液)(g/L)		6.2
柠檬酸钠(g/L)		100
EDTA二钠盐(g/L)		27
三乙酸胺(g/L)		38
pH		9
温度/°C	70	80

第八章 化学镀合金技术

第一节 化学镀镍基合金

一、化学镀镍钴合金

一般,结合化学镀镍液与镀钴液就可得到化学镀镍钴合金。如用次磷酸钠作还原剂,可得到 Ni-Co-P 合金镀层;用硼氢化物作还原剂,镀层为 Ni-Co-B 合金;用胍作还原剂,镀层为仅含极少量氮的 Ni-Co 合金。这些镀层都是主要作为磁性镀层使用。如 Ni-Co-P 镀层具有很低的矫顽力(5~15Oe),Ni-Co-B 镀层中 Co 含量较高,可达 65%~75%,镀层有较高的保磁力和角形比。工艺规范可见表 13-8-1。

表 13-8-1 化学镍钴合金镀液基本成分与工艺条件

镀层类型	Ni-Co-P	Ni-Co-P	Ni-Co-B
氯化镍(g/L)	15		20
氯化钴(g/L)	30		20
硫酸镍(g/L)		25	
硫酸钴(g/L)		18	
次磷酸钠(g/L)	20	19	
硼氢化钠(g/L)			0.5
柠檬酸钠(g/L)	100	80	
氯化铵(g/L)	50		5

镀层类型	Ni-Co-P	Ni-Co-P	Ni-Co-B
硫酸铵(g/L)		40	
硼砂(g/L)			2.5
氨水(25%)(mL/L)	至 pH	至 pH	160
pH	8.5	8.0	
温度/°C	90	75~95	30~35
沉积速度($\mu\text{m}/\text{h}$)	9		
镀层中元素含量(%重量)	Co37 P5.5	P1~2	

有时除 Ni 和 Co 外,还同时沉积 Re 或 W 等金属元素,以获得性能更优异的磁性材料膜,见表 13-8-2。

表 13-8-2 化学镀多元镍合金镀液基本成分与工艺条件

镀层类型	Ni-Co-Re-P	Ni-Co-W-P
硫酸镍(mol/L)	0.08	0.09
硫酸钴(mol/L)	0~0.02	0~0.1
铈酸铵(mol/L)	0.003	
钨酸钠(mol/L)		0.08
次磷酸钠(mol/L)	0.20	0.02
硫酸铵(mol/L)	0.50	0.50
丙二酸钠(mol/L)	0.75	0.90
丁烯二酸钠(mol/L)	0.20	
羟基丙二酸(mol/L)	0.05	
葡萄糖(mol/L)		0.50
pH	8.7	9
温度/°C	80	85

二、化学镀镍铁合金

在次磷酸钠作还原剂的化学镀镍液中加入亚铁盐就能制得 Ni-Fe-P 合金镀层。这种镀层有独特的磁性能,其矫顽力随铁含量而变化,但相当低。矫顽力随镀层厚度增加而减少至一恒定值。如在硼氢化钠作还原剂的化学镀镍液中加入亚铁盐则得到 Ni-Fe-B 合金。这两种镀层的制备工艺见表 13-8-3。

表 13-8-3 化学镀镍铁合金液基本成分与工艺条件

镀层类型	Ni-Fe-P	Ni-Fe-P	Ni-Fe-B			
氯化镍(g/L)	13	50	30			
氯化亚铁(g/L)		25				
硫酸亚铁(g/L)			10			
硫酸亚铁铵(g/L)	8					
次磷酸钠(g/L)	10	25				
硼氢化钠(g/L)			1			
酒石酸钾钠(g/L)	30~100	75	40			
乙二胺(g/L)			15			
氢氧化钠(g/L)			40			
氨水(25%)(mL/L)	280	350				
pH		11				
温度/°C	75	75	60	20		
沉积速度($\mu\text{m}/\text{h}$)	6	9	3	0.5		
镀层中元素含量(%重量)	Fe25 P0.5~1.0	Fe ₂ O P0.25~0.50	Fe30	B3	Fe60	B3

三、化学镀镍钨合金

在次磷酸钠作还原剂的化学镀镍液中加入钨酸盐可得 Ni-W-P 合金镀层(含 W12%~20%, P2%~6%)。由于钨硬度高,所以镀层的硬度和耐磨性皆大于 Ni-P 镀层。经热处理后,硬度和耐磨性进一步提高。Ni-W-P 镀层耐磨性也很好。如果用硼氢化物作还原剂,则得到 Ni-W-B 镀层。在表 13-8-4 中示出其工艺规范。

表 13-8-4 化学镀镍钨合金液基本成分与工艺条件

镀层类型	Ni-W-P	Ni-W-P	Ni-W-B			
硫酸镍(g/L)		8				
氯化镍(g/L)			30			
钨酸钠(g/L)	35	33				
钨酸钾(g/L)			40			
次磷酸钠(g/L)	10	10				
硼氢化钠(g/L)			1			
柠檬酸钠(g/L)	40	29				
酒石酸钾钠(g/L)			40			
乙二胺(g/L)			15			
氢氧化钠(g/L)			40			

镀层类型	Ni - W - P	Ni - W - P	Ni - W - B
pH	8.2	5 ~ 9	
温度/°C	98	88 ~ 92	90
沉积速度/($\mu\text{m}/\text{h}$)			6
镀层中元素含量(%, 重量)	W12 ~ 20 P2 ~ 6		W7 B3

第二节 化学镀钴基合金

在次磷酸钠化学镀钴液中加入亚铁盐、钨酸盐或锌盐等可分别获得 Co - Fe - P、Co - W - P 或 Co - Zn - P 以及其他 Co 基合金镀层。这些镀层主要用作磁性镀层(见表 13 - 8 - 5)。

表 13 - 8 - 5 化学镀钴基合金液体基本成分与工艺条件

镀层类型	Co - Fe - P	Co - W - P	Co - Zn - P	Co - Ni - W - P
硫酸钴(g/L)	25	30	3	28
硫酸亚铁(g/L)	0 ~ 20			
钨酸钠(g/L)		30		
硫酸锌(g/L)			3 ~ 6	
硫酸镍(g/L)				26
次磷酸钠(g/L)	40	20	2.5	26
柠檬酸钠(g/L)	30	80	9	
丙二酸钠(g/L)				133
硫酸铵(g/L)	40			66
氯化铵(g/L)		50		
葡萄糖(g/L)				90
硫氰酸钾(g/L)			3	
氨水(25%)(mL/L)		60		
pH	8.0 ~ 8.2	8.9		9
温度/°C	79 ~ 81	95		85
沉积速度/($\mu\text{m}/\text{h}$)	10			
镀层中元素含量(%, 重量)	Fe0 ~ 45 P4.8 ~ 0.3	W9 P4		

第九章 化学复合镀技术

化学复合镀是化学镀与复合电镀的结合,即在化学镀中加入非水溶性固体微粒,当这些悬浮在镀液中的微粒与金属共沉积,就形成化学复合镀层。化学复合镀所应具备的条件和影响因素与化学镀和复合电镀相近,组成更复杂,管理更难。

化学复合镀综合了化学镀与复合电镀的优点。随固体微粒的不同,可以获得耐磨、润滑、耐腐蚀、耐高温等不同性能的化学复合镀层,且厚度均匀,平滑致密。原则上,能进行化学镀的许多金属都可进行化学复合镀。但至今研究与应用最多的是化学复合镀镍。 Ni-P-SiC 、 $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni-B-Al}_2\text{O}_3$ 和 Ni-P-SiO_2 化学复合镀层的硬度和耐磨性比电镀镍和化学镀镍高得多。经热处理后硬度更高,其耐磨性高于复合电镀镍层。一般,各种镀镍层的硬度按下列顺序依次增加:电镀镍,化学镀 Ni-P 合金,经热处理的化学镀 Ni-P 合金,化学复合镀 Ni-P-SiC 层,经热处理的 Ni-P-Si 化学复合镀层。 Ni-P-PTFE (聚四氟乙烯), Ni-P-(CF)_n 和 Ni-P-MoS_2 化学复合镀层有良好的自润滑性能,摩擦系数低,抗粘着力强,耐磨损性好。化学复合镀镍在工业领域,如汽车、机械、模具和电子工业等中已有所应用。

化学复合镀液中固体微粒含量越高,镀层中微粒含量也就越高。一般,镀液中微粒的含量应是镀层中共析量的 10 倍左右。而镀层中金属与微粒的比可通过镀液组成的调节来控制。镀液中微粒的最佳体积分数为 5% 左右。现在所应用的化学复合镀层中微粒的体积分数为 20% ~ 30%,微粒适宜的粒径在 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 的范围。镀层厚度多为 $12 \sim 25\mu\text{m}$ 。

化学复合镀镍通常用次磷酸钠为还原剂的镀液,见表 13-9-1 和表 13-9-2。

表 13-9-1 耐磨化学复合镀镍液基本成分与工艺条件

镀层类型	Ni-P-Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ /SiC/TiO ₃				Ni-P-SiC	Ni-P-Cr ₂ O ₃	Ni-P-TiN	Ni-B-Al ₂ O ₃
氯化镍(g/L)								35
硫酸镍(g/L)	21				25	28	21	
次磷酸钠(g/L)	24				20	18	24	
硼氢化钾(g/L)								0.8
乙酸(g/L)					5			
乙酸铵(g/L)	12							
乙酸钠(g/L)					10	10		
柠檬酸钠(g/L)						10		
丙酸	2.2g/L						2mL/L	
乳酸(g/L)							30	
乙二醇(g/L)								58
氢氧化钠(g/L)								42
氟化钠(g/L)	2.2				0.2			
硫脲(g/L)					0.03			
硝酸铅(g/L)	0.002							
稳定剂							1~1.5mL/L	适量
表面活性剂	微量					微量		
微粒(g/L)	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiC	TiO ₂	SiC	Cr ₂ O ₃	TiN	Al ₂ O ₃
	10	6	10	20	5	12	20	10
pH	4.4~4.6				4.5	3.5~5.5	4.5	13
温度/℃	83~93	93	93~95	83	85~90	86~90	90	80
镀层中微粒含量(%重量)	8~9	3~5	4.5~5	13	5.2			

表 13-9-2 自润滑化学复合镀液基本成分与工艺条件

镀层类型	Ni-B-PTFE	Ni-P-PTFE	Ni-P-(CF) _n	Ni-B-(CF) _n	Ni-P-CaF ₂	Ni-P-MoS ₂
氯化镍(g/L)	45					
硫酸镍(g/L)	280	25	30	300	23~31	
氟化镍(g/L)				70		
氨基磺酸镍(g/L)						320
次磷酸钠(g/L)		15	22		32~40	
硼酸(g/L)	40			30		34
丁二酸(g/L)			20			

镀层类型	Ni-B-PTFE	Ni-P-PTFE	Ni-P-(CF) _n	Ni-B-(CF) _n	Ni-P-CaF ₂	Ni-P-MoS ₂
乳酸(88%)(mL/L)					10~20	
柠檬酸(g/L)					8~12	
柠檬酸钠(g/L)		10				
2-羟基酸(mL/L)			25			
2-氨基酸(mL/L)			10			
乙酸钠(g/L)		12	15			
糖精(g/L)				1		
稳定剂(mg/L)					15~25	
	PTFE	PTFE	(CF) _n	(CF) _n	CaF ₂	MoS ₂
微粒(g/L)	60	7.5mL/L	20	300	2~5	0.25%~20%
pH	4.2	4.5~5.0				2~5
温度/°C	45	80~90		50		45
电流密度(A/dm ²)	4			2		2.5

第十章 难镀金属材料基体化学镀镍工艺

第一节 难镀基体

截至目前,在具有自催化性质的钢铁等基体上的化学镀镍工艺已经很成熟,而且化学镀镍的工业应用已经取得巨大成功,但并不是每种基体都能获得同样的效果,在一些基体上的化学镀镍至今仍然无法取得突破性的进展。而且由于不同的材料表面性能不同,这就决定了不同基体其化学镀镍的难易程度、工艺及镀液配方和镀层的性能等各个方面都有很大的差别,这也增加了研究的难度。

本章首先对难镀基体作了全面阐述,同时介绍了镁及其合金、铝及其合金、合金钢及锌、钛、铍、铜及铜合金等金属材料的化学镀镍的镀前处理工艺、镀镍工艺、镀后处理及各自的应用,文中也介绍了钼、钨、铀化学镀镍的有关工艺。

一、难镀基体分类

难镀基体化学镀镍,就“难镀”两字而言是相对的,即使对于接触最多、采用化学镀镍最广的普通钢材来说,也会因种种原因碰到困难,有时也不容易克服。但总体而言,普通钢材的化学性质比较稳定,镀覆工艺比较简单,碰到的问题容易查找和解决,这也就是这种材料“易镀”的原因,更重要的是长期在这方面的实践已经积累了丰富的经验。

这里需要对“难镀”这一概念有一个全面的认识。根据我们的体会,对基体本身而言,下列一些材料属于“难镀”基体。

①表面有氧化膜,且去除后氧化膜重新迅速形成的合金,如铝、钛、铍及其合金,不锈钢,含高铬、高镍合金钢等。

②多孔金属材料,如粉末冶金制成的金属或合金,铸态金属或合金。

③对化学镀镍反应不催化的元素含量较多的合金或其他材料,如含碳量较高的高碳钢,合金元素含量高的高合金钢以及塑料、陶瓷等。

④化学活性很强的金属或合金,如铝、镁、锌及其合金等。

⑤含有对化学镀镍溶液起毒化作用的成分的材料,如含铅易切削钢、含铅黄铜等。

这种区分也不是绝对的,一方面某种材料可以同时具有上述数种难镀特性,例如铸铝,它既是多孔材料,又有需要认真对待的氧化膜。另一方面,难易本身就是相对的,难易主要体现在工艺复杂程度和技巧的掌握程度。只有钢材通过最简单的除油、酸洗,化学镀镍三道工序(不包括每道工序之间的清洗)就可以获得结合较好的镀层,其他材料都要超过三道工序。虽然化学镀本身是不需要通电的,但为了获得催化活性良好的表面以及结合良好的镀层,在前处理中还是需要采用电解除油、电解酸洗等工艺。有时虽然工序增加,但如果掌握了可以达到稳定质量的工艺参数(处理溶液的成分、处理时间和温度),了解了出现问题的可能原因及解决方法,这种材料就从难镀变得易镀了。例如在20世纪70年代还感到难镀的铝合金,现在虽然镀覆工序要比钢多,但工艺已经成熟,也可以获得质量极好的镀层了。技术要求极高的计算机铝合金硬盘、铝合金反射镜等均已成功采用化学镀镍。

二、难镀原因

化学镀镍过程就其本质而言,是一自催化的水法冶金过程,化学镀镍的关键就在于解决好“自催化”和“水”(泛指除油溶液、酸洗、活化溶液、预镀溶液,化学镀槽液以及清洗用的自来水、去离子水)两大问题。整个过程一直在“水”中进行,目的是为了把一个脏的不催化的表面转变成洁净的、能够牢固附着镀层的自催化表面。这里“脏”的含义不仅是宏观意义上的油脂、污物、毛料等,也指微观意义上的杂质元素、夹杂物、微观表面变形等。是“水”把零件上的脏物和氧化皮去除,露出纯净的表面并转化成催化表面,使零件获得需要的金属镀层;但也是由于这种“水”或是除不尽表面的脏物或缺陷,或是使基体的“健康”表面破坏而不能形成活性的覆盖均匀的催化层,最终得不到需要的合格镀层。

表面氧化膜起到了保护基体在大气中免遭进一步氧化和腐蚀的作用,例如铝,即使本身化学活泼性较强,易受酸、碱腐蚀,但表面有致密的氧化膜存在,使其在普通的大气环境中非常稳定。但是这层氧化膜不能与金属镀层良好地结合,要想获得结合良好的镀

层必须彻底去除表面氧化膜。这种氧化膜的去除并不困难,难的是去除之后与大气或水接触便会迅速重新形成氧化膜。因此对有这类氧化膜的基体,除了常规工序外,必须增加一道或几道工序,确保去除氧化膜并使之在化学镀镍之前不再形成,否则就难以获得结合良好的镀层。铝、镁、锌、铍、钛和不锈钢等均属于这类材料。

多孔金属材料顾名思义就是这种材料的表面甚至内部有很多孔洞,这种孔洞多数是在粉末冶金或铸造等加工过程中形成的。孔洞主要分为两类,即与大气相通的开孔和大气不相通的闭孔。闭孔影响相对较小,而开孔则影响较大。这些孔在化学镀的整个处理过程都会有各种溶液渗入,进入孔中的溶液在每道工序之后难以清洗,而且即使清洗干净了,化学镀镍也无法镀进很小的毛细孔。小孔是造成镀层针孔、结合不良和覆盖不全的主要原因。这类材料主要是粉末冶金及铸造成型的零件。

高碳钢(包括表面渗碳钢和铸铁)含碳量较高,碳对化学镀镍不起催化作用,而且除油、酸洗之后会在表面形成一层黏糊糊的灰黑色薄膜,这层薄膜很难去除彻底,严重影响镀层的结合强度。高合金钢则含有各种化学性质不同的合金元素,容易在处理过程中造成表面钝化或浸蚀不足或浸蚀过度等问题,最终导致不良镀层。

化学活性很强的金属如镁和锌等材料,很容易在前处理工序中遭受腐蚀,尤其是这类材料极不耐酸的腐蚀,因此采取有效的措施保护这些基体不被过度腐蚀是化学镀镍成功的关键。

如果金属基体中含有会毒化镀液反应的成分(例如铅等),这种镀液要么镀不上镀层,要么形成结合不好的镀层,有时会使镀液停止反应。

难镀的原因是多种多样的,对于不同的原因,需针对性地采取不同措施。

三、解决措施

化学镀镍工艺的各道工序对镀层的质量有着重要的影响,在每一道工序中,操作人员都必须对出现的问题给予重视并采取解决的措施。化学镀镍的先后工序为:

镀前准备→前处理(除油、酸洗、活化、预镀)→化学镀→后处理。

(一) 镀前准备

首先向用户了解清楚需镀材料的特性和成分、加工成型方法以及零件的用途和镀层的使用目的,这对制定工艺是有利的。例如对于多孔材料首先是解决孔的问题,无非是采取措施除孔、堵孔,使孔的影响减少。高碳钢或经过热处理提高强度的合金材料镀前要进行消除应力热处理,并重视热处理氧化皮的去除。

(二) 前处理

所谓前处理一般是指化学镀镍之前的工序,即除油、酸洗、活化、预镀等工艺。零件

化学镀前处理工序是必不可少的,其重要性不亚于化学镀本身,切勿等闲视之。甚至有人认为化学镀镍的问题 90% 出在前处理。总而言之,前处理的目的是获得适合于化学镀镍的洁净的催化过渡表面。难镀到易镀的转化就在前处理。对不同基体进行的前处理的步骤和名称大致相同,但实质相差很大,处理液的成分、浓度、pH 值、温度和时间等都要根据基体的特性来确定。

1. 除油

除油前最好先弄清零件上残留的是什么油(包括脏物),是润滑油、冷却用肥皂油、还是防锈油,针对不同的油污采用相应的除油配方。更重要的是要弄清基体是什么,确认了基体之后才能确定除油工艺,例如钢材、镁合金可以用较强碱除油;合金钢、铜用中强碱除油,铝、锌等则用弱碱,不能混用,尤其是铝、锌等材料决不能用强碱除油。当然还要采用合适的除油温度和时间。

最简单的除油方法是浸泡除油,但浸泡除油只适用于零件不脏,形状简单,表面光洁等有限情况。多数情况下为了达到更好的除油、除锈效果需要采用电解除油。电解除油还要根据基体的性质选择阳极除油,或阴极除油,或正反循环除油以及合适的温度、时间和电流密度等。

除油彻底与否最简单的检验方法是水膜破裂检验。除油彻底的清洁表面应在酸洗之后洗净时零件表面均匀覆盖水膜,无水珠或水膜破裂。如果这时的零件上有水珠或水膜破裂,则需要重新处理。

2. 酸洗(活化)

酸洗的目的是除去表面的氧化膜和锈蚀,对酸洗液的配方要根据基体确定,钢材、不锈钢和钛合金可以用强酸,而锌和镁只能用弱酸或稀酸,含硅的材料用含有氢氟酸的酸洗液,铝可以用硝酸,镁可以用氢氟酸,黄铜要用适当配比的硝酸和盐酸。盐酸有较强的浸蚀和活化作用,主要用在钢材化学镀镍的酸洗上。关于酸洗液的成分、浓度、温度、混合酸配比应根据基体特性和实际使用效果决定。化学镀镍的酸洗一般不加缓蚀剂。

与除油一样,仅凭酸洗有时无法去尽致密的氧化膜和附着牢固的氧化皮,尤其是对于高碳钢(包括热处理渗碳钢、铸铁)、高强度低碳合金钢、高合金钢,此时必须采用电解酸洗。电解酸洗不仅可以去除上述氧化膜和氧化皮,还可以去除毛刺和小瘤改善光洁度。很多文献介绍了对于高强度钢可以采用 60% ~ 65% 的浓硫酸在 $10 \sim 16 \text{ A/dm}^2$ 或 6V 电压下阳极酸洗。

3. 预镀

预镀是许多难镀基体化学镀镍采取的有效措施。它一般针对的是表面有氧化膜或

钝化膜且去除后,极易再生的基体。不同的基体采用不同的预镀工艺。

就铝合金而言,目前比较成熟并被普遍采用的方法是浸锌后预镀碱性化学镍的方法。

不锈钢与铝一样,表面有一层致密的氧化膜覆盖着,为了获得结合良好的镀层也必须去除氧化膜,去除后一般用电镀方法预镀一层镍后再化学镀镍。

铍、镁、锌和钛等基体也都采用类似的预镀方法,但工艺不同。

(三)化学镀

经过上面前处理的零件,一般来说都可以直接放入镀槽化学镀镍。但也需要根据预镀层的性质、被镀基体的性质以及镀层的用途综合考虑,选择合适的化学镀镍溶液。

1. 根据预镀层的性质选择镀液

容易氧化或容易钝化的金属表面化学镀镍前一般需施镀预镀层,保护去除了氧化(钝化)膜的表面不再氧化,不同的基体采用不同的工艺获得不同的预镀层,高碳钢、含铅钢、不锈钢、高合金钢等主要用伍兹(Woods)预镀液,也有用氨基磺酸预镀液;铝、铍、镁、钛和锌在化学镀镍前都有各自的预镀液,一些材料可采用的预镀层为:

铝—锌、锡、镍;

铍—锌;

镁—锌、铜、氟化物;

钛—镍、铬、铜、锌、氢化物;

锌—铜、镍等。

化学镀镍必须考虑这些预镀层的性质。

2. 根据被镀基体的性质选择镀液

选择合适的化学镀镍溶液也需要考虑被镀基体的性质。当然预镀层的目的就是使不同基体的表面调整到适合于化学镀镍。即使如此,如果忽略基体性质的影响,尤其是那些化学活性强的金属,仍然会碰到问题。例如镁合金化学镀镍,即使表面有锌或氟化物作预镀层,仍然需要在偏中性、含氟离子的镀液(并且没有氯离子和硫酸根等离子)中化学镀镍,以减少或避免镀液对基体的腐蚀。

3. 根据镀层的用途选择镀液

各种基体化学镀镍均有不同的目的,不锈钢本身就有很好的腐蚀稳定性和美观的外貌,化学镀镍的主要目的是提高表面硬度,并且克服不锈钢在氯化物环境中应力腐蚀的缺点,铸铁化学镀镍则是为了美观和耐腐蚀;钛合金化学镀镍的主要目的是为了解决表面导电导热差,不能钎焊和摩擦时容易咬死等问题;又如铝、镁、锌化学镀镍是为了提高

表面硬度,改善耐腐蚀性以及提供零件实际使用时所必须的其他性质。

化学镀镍可以改变镀层的磷含量来达到不同的性能,就像改变钢的含碳量可以改变钢的机械性能一样。镍-磷按磷含量分为低磷、中磷和高磷镀层。不同磷含量的镀层有不同的性能,适应不同的用途。例如低磷镀层镀态硬度高,导电性好,钎焊性好,有优良的耐浓热强碱介质腐蚀能力;而高磷镀层有非常优良的耐还原性稀酸、氯化物介质腐蚀的能力,有良好的光学抛光特性,而且无磁性;中磷镀层的性质介于两者之间,因而低磷、中磷和高磷镀层各自有着不同的应用场合,不同磷含量的镀层要通过不同配方的镀液获得。

这里需要强调的是,必须重视配制各种溶液(尤其是镀液)和清洗用水的水质。尽量使用质量良好的去离子水,这是保证获取质量良好镀层的重要条件。各道工序之间必须彻底清洗,为了保证清洗质量,需要保持适当的温度和冲洗时间。冲洗槽中停留时间不少于2min已成为一条保证清洁干净的有效经验。

(四)后处理

一般来说零件化学镀镍后可以不再处理,但若要改善结合、提高硬度、消除氢脆和增强耐蚀则需要采取相应的后处理。不同基体、不同目的的后处理工艺是不同的。关于不同基体材料改善结合,提高硬度,消除氢脆后处理的具体工艺可参阅相关资料或ISO4527自催化镍-磷镀层-规范和测试方法,ASTM B733金属上自催化镍-磷镀层的标准规范或我国国家标准GB/T 13913工程用金属上自催化镍-磷镀层技术要求和方法等有关标准。

第二节 镁合金化学镀镍

一、概述

镁合金在航空、汽车和电子等各行各业的应用越来越广泛。这是因为与其他材料相比,镁合金具有很多性能特点:

①密度小,例如AZ91镁合金的密度是 $1.81\text{g}/\text{cm}^3$,约为铝的 $2/3$,铁的 $1/4$,接近工程塑料的密度。

②比强度和比刚度大,镁合金的比强度不仅高于某些高强钢,甚至还高于铝合金。

- ③具有很好的机械加工性能以及优异的热成型性能。
- ④铸造性能优良,铸造速率高且容易成型复杂的零件。
- ⑤具有良好的阻尼性能,能够承受较大的冲击、振动载荷。
- ⑥再加工回收性能好。

据统计,近年来镁合金用量在全球范围内的年增长率高达 20%,显示了极好的应用前景。但是,镁合金的耐蚀性较差,这一直是妨碍其进一步开发使用的一个主要因素。从表 13-10-1 各种金属的电动势序列中可以看出,镁的化学性质很活泼,负电性很强,这一点更甚于铝。与铝不同的是,镁表面生成的氧化膜疏松多孔,不能起到显著的保护作用。因此,镁在潮湿大气、淡水、海水、大多数有机酸及其盐、无机酸及其盐中都会受到较强烈的腐蚀破坏。对于镁合金,由于合金中的第二相、杂质相等可以和镁构成电偶对,腐蚀情况可能更加严重。所以,镁合金工件在使用前必须经过一定的表面处理工序来提供保护。通常采用的表面处理方法有:化学转化,阳极氧化,铬酸钝化,电镀或化学镀。与前 3 种表面处理方法相比,通过电镀或化学镀得到的镀层不仅具有较高的耐蚀性和耐磨性,并且还具金属所特有的导电、导热、钎焊以及磁等性能,在某些情况下是不可替代的。尤其是化学镀层,不仅本身耐蚀性高,硬度一般情况下也大于阳极氧化膜的硬度,并且不受工件形状和尺寸的影响,在凹槽、盲孔、深孔等部位都能得到厚度均匀的镀层,而不像阳极氧化和电镀工艺易受电场分布和介质性能的影响,所以特别适合形状较复杂的镁合金铸件。在镁合金上进行化学镀镍,可以赋予镁合金表面以上这些特性,从而使镁合金零件能够在更恶劣的如腐蚀或磨损环境中应用,更好地发挥其功能,并延长其使用寿命,因此,化学镀镍正成为国内外镁合金表面处理研究的一个重点。

表 13-10-1 各种金属的标准电极电位

金 属	标准电极电位/V	金 属	标准电极电位/V
Mg	-2.37	Fe	-0.44
Al	-1.66	Ni	-0.25
Zn	-0.76	Cu	+0.34
Cr	-0.74		

二、镁合金化学镀镍工艺

对所有的化学镀镍工艺而言,大体都分为镀前处理、化学镀镍和镀后处理 3 个阶段,但不同的基底侧重阶段不同,对于镁及镁合金、铝及铝合金等这些难镀基材来说,前处理可以说是至关重要的,对化学镀镍成功与否起着决定性的作用。

前处理一般是指化学镀镍之前的工序,如前所述的预处理,包括除油、浸蚀、活化和预镀等步骤。不适当的预处理会引起镀层孔隙增加、结合力降低及外观变差等缺陷。预处理的目的在于获得一个适合于化学镀镍的清洁的基底表面。这一“清洁”的含义是指基底表面没有油、脂和润滑剂以及污垢(物理清洁),没有氧化物(化学清洁)以及没有带应力的塑性变形的表面层等。合适的预处理还应当不产生过强的腐蚀和过多的金属损失,不产生明显的选择性腐蚀。对于镁合金,预处理的要求尤其严格。这首先是因为镁的化学性质活泼,容易与各种酸或碱溶液发生剧烈反应;其次是镁合金表面能迅速形成氧化膜,妨碍与金属镀层的结合。如何控制预处理的工艺参数,在除尽影响与镀层结合的外来物质的同时,不使镁合金的表面受到过度的腐蚀,是镁合金化学镀镍成功的关键。

镁合金的化学镀镍研究开始于 20 世纪 50 年代,早期镁合金化学镀镍工艺也出现了浸锌工艺。经过浸锌和预镀铜之后的镁合金,可以按照铜合金的方法进行化学镀镍处理。这一工艺是由 Dow 化学公司的 H. K. DeLong 等研究设计的,所以简称 Dow 工艺。表 13-10-2 列出了这一工艺的流程和操作条件。

表 13-10-2 镁合金化学镀镍的 Dow 浸锌工艺

工 艺 操 作			条 件
三氯乙烯或丙酮脱脂			
水洗			
阴极清洗			$I = 8 \text{ A/dm}^2$
水洗			
酸性浸蚀	CrO ₃	180g/L	室温 2min
	F(NO ₃) ₃	40g/L	
	KF	3.5g/L	
水洗			
酸性活化	NH ₄ HF ₂	105g/L	室温 2min
	H ₃ PO ₄ (85%)	200ml/L	
水洗			
浸锌	ZnSO ₄ ·H ₂ O	30g/L	80℃ 2min pH = 10.2 ~ 10.4
	Na ₄ P ₂ O ₇	120g/L	
	LiF	3g/L	
	Na ₂ CO ₃	5g/L	

工 艺 操 作			条 件	
水洗				
氰化物镀铜	配方 1	CuCN	38 ~ 42g/L	I = 2A/dm ² pH = 9.6 ~ 10.4 54 ~ 60℃
		KCN	64.5 ~ 71.5g/L	
		KF	28.5 ~ 31.5g/L	
		游离 KCN	7 ~ 8g/L	
	配方 2	CuCN	38 ~ 42g/L	
		NaCN	50 ~ 55g/L	
		KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	40 ~ 48g/L	
		游离 NaCN	7 ~ 8g/L	
水洗				
化学镀镍(按铜合金的方法)				

在 Dow 工艺出现以后,出现了很多对这一工艺的改进,比如 A. L. Olsen 等提出的 Norsk Hydro 工艺,对 Dow 工艺中酸洗、活化和浸锌等工序都作了较大的改动(见表 13-10-3)。J. K. Dennis 通过对 Dow 和 Norsk Hydro 工艺的研究表明,浸锌工艺的关键在于控制锌在镁合金表面局部阴极区域的择优生长,以获得均匀的锌分布。表 13-10-2 和表 13-10-3 列出的两种浸锌工艺中,介质溶液均含有锌盐、焦磷酸盐和氰化物盐,外加少量的碳酸盐。其中焦磷酸盐通过和镁表面的氧化膜反应有助于形成锌结合层,氰化物的存在会控制沉积速率,加入碳酸钠以调节 pH 值。因基底合金成分、溶液温度以及表面预处理的不同,浸锌时间从 2 ~ 15min 不等。活化和浸锌溶液的成分、pH 值、浸锌处理的温度和时间对于浸锌成功与否十分重要。

表 13-10-3 镁合金化学镀镍的 Norsk Hydro 工艺

工 艺 操 作			条 件
三氯乙烯或丙酮脱脂			
水洗			
酸性浸蚀	C ₂ H ₂ O ₄	10g/L	室温 ;1min
	润湿剂		
水洗			
碱性活化	K ₄ P ₂ O ₇	65g/L	60℃ ;1min
	Na ₂ CO ₃	15g/L	
	润湿剂		

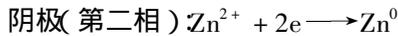
工 艺 操 作			条 件
水洗			
浸 锌	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	50g/L	65℃, 3min pH = 10.2 ~ 10.4
	K ₄ P ₂ O ₇	150g/L	
	KF	7g/L	
	Na ₂ CO ₃	5g/L	
水洗			
氰化物镀铜			
化学镀镍(按铜合金的方法)			

J. K. Dennis 主要通过对 Norsk Hydro 工艺中活化溶液成分的改进,得到了比 Norsk Hydro 工艺更好的一种工艺,称为 WCM 工艺。此外, J. H. Chen、W. H. Craft 和 P. Fintschenko 等也在 Dow 和 Norsk Hydro 工艺的基础上进行了改进。

虽然浸锌工艺可以在镁合金上较成功地进行化学镀镍,但是这一方法的缺点也很明显。

①工艺复杂,不容易实现工业化应用。

②浸锌层不容易与镁合金基底结合牢固。因为在浸锌溶液中的焦磷酸盐除去镁合金表面的氧化物或氢氧化物后,浸锌反应实际上是按如下过程发生的:



在第二相上沉积的锌层是无结合力的,所以对某些镁合金,如含铝量较高的 AZ91 合金,浸锌工艺较难得到满意的结果。I. C. Hepfer 和 A. L. Olsen 认为浸锌工艺比较适合铝含量较低的合金如 AZ61,但是 AZ61 机械性能和铸造性能明显比 AZ91 差。

③由于镁合金绝大部分以铸件形式使用,而铸件通常形状较复杂。采用浸锌工艺处理,在氰化物预镀时,低电流密度区域,如凹槽和小孔处,铜的沉积较慢,所以这一区域很难得到满意的镀层。

④使用氰化物还会产生安全和废液处理问题。

由于浸锌工艺存在诸多缺陷,所以对镁合金工件直接化学镀镍的方法逐渐受到重视。这种方法不经过浸锌与氰化物预镀铜,仅通过改变化学镀液的成分就可以对活化后的镁合金进行化学镀镍,工艺较简单。这一工艺最初也是由 Dow 公司的 H. K. DeLong 等人设计的。表 13-10-4 列出了这一工艺的流程和操作条件。以后的大部分研究者都基本沿袭了 DeLong 的这一基本工艺与配方。前几年曾报道,英国的 Ingram & Glass

公司和 PMD 公司对这一工艺的研究开发取得了突破,已在 Ingram & Glass 公司实现了规模化生产。

表 13-10-4 镁合金直接化学镀镍工艺

工 艺 操 作			条 件
碱性除油			
水洗			
酸性浸蚀	A. 含铝合金		室温 0.5 ~ 2min
	CrO ₃	120g/L	
	HNO ₃ (68%)	110ml/L	
	B. 其他合金		
	CrO ₃	60g/L	
	HNO ₃ (68%)	90ml/L	
水洗			
活化	A. 铝含量大于 5% 合金		室温 10min
	HF(70%)	220ml/L	
	B. 其他合金		
	HF(70%)	54ml/L	
水洗			
化学镀镍	HF(70%)	5ml/L	77 ~ 82℃ pH = 4.5 ~ 6.8
	2NiCO ₃ · 3N(OH) ₂ · 4H ₂ O	10g/L	
	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	20g/L	
	C ₆ H ₈ O ₇	5g/L	
	NH ₄ HF ₂	10g/L	
	NH ₄ OH(30%)	30ml/L	

I. Rajagopal 等人对 RZ5 铸造镁合金化学镀镍进行了研究。他们发现镀层沉积不均匀,并且出现剥落现象,要想在 RZ5 镁合金上获得均匀一致的锌层是非常困难的,甚至采用二次浸锌也无多大效果,因为二次浸锌时,第一层锌会溶解在磷酸/氟化铵中产生大量气体,从而导致镁合金表面有一层不均匀的镀覆。对于该镁合金采用直接化学镀镍的方法施镀也会导致不均匀沉积,究其原因有以下几点。

① 基底本身是粗糙和不均匀的。

② 合金铸造时其化学成分也随部位不同有所差异。

③一些稀土元素会沿着晶界形成团状化合物。由于化学成分的不均匀分布使得合金表面各部位的自催化行为不同,从而获得不均匀的镀层,这些问题可通过预处理克服,以减少成分及冶金工艺对基底预处理的影响。推荐的预处理工艺如下。

丙酮除油→碱液清洗→铬酸浸渍→氢氟酸活化→电解处理(各步间水洗)

其中氢氟酸活化配方为:

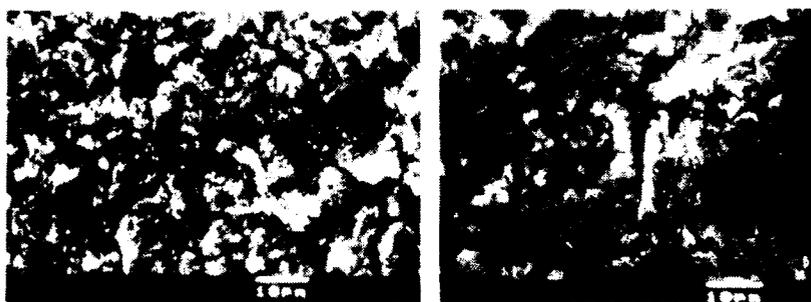
48% HF 7.3%(体积比)

温度 25~30℃

时间 10min

在5V电压下对RZ5试样电解处理2min,会去除表面的氧化物和氢氧化物膜,形成新的氟化物膜。这一步对随后的化学镀镍是非常有用的,其重要性在于它可以使整个表面对化学镀镍呈均匀的活性,从而避免了镍的不规则沉积。

PMD公司的W. A. Fairweather对AZ91镁合金化学镀镍进行了研究,尤其是前处理中的酸洗和活化。结果表明,酸洗或活化不充分,如浓度或温度过低,时间过短,都会造成镀层结合不牢。为了使用安全和健康的原因,可以采用氟化氢铵代替氢氟酸进行活化,但是这样做会导致正常施镀工艺范围减小,从而不容易得到结合良好的镀层。用氟化氢铵和氢氟酸活化后镀层的表面形貌和EDX谱图分别见图13-10-1和图13-10-2,两种活化工艺获得的表面成分及含量有所差异,尤其是铬的含量。



(a) 氟化氢铵活化, 20℃, 10min

(b) 氢氟酸活化, 20℃, 10min

图 13-10-1 镁合金分别经氟化氢铵和氢氟酸活化后的表面形貌

Y. Sakata设计的工艺虽然也属于直接化学镀镍,但是明显不同于Dow公司的工艺,它采用碱性溶液浸蚀,分酸性和碱性两次活化,并且在碱性活化后不经水洗直接进入碱性化学镀液打底,最后在普通的酸性化学镀液中加厚(见表13-10-5)。通过外观、结合强度和耐蚀性的检验,证明这一工艺优于Dow和Norsk Hydro的浸锌工艺。

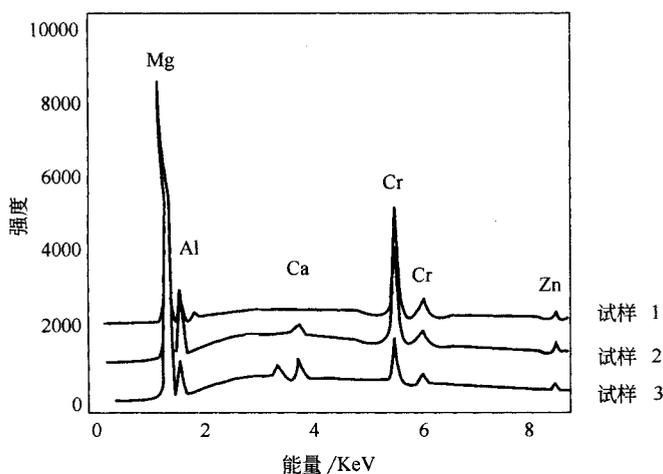


图 13-10-2 镁合金的 EDX 谱图

试样 1 铬酸浸蚀, 25℃, 30s; 试样 2 氟化氢铵活化, 30℃, 10min;
试样 3 氢氟酸活化, 25℃, 10min

表 13-10-5 镁合金直接化学镀镍的 Sakata 工艺

工 艺 操 作			条 件
三氯乙烯或碱性清洗			
水洗			
碱性浸蚀	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100 ~ 200g/L	60 ~ 80℃
	NaNO_3	30 ~ 100g/L	1 ~ 2min
水洗			
酸性活化	NH_4HF_2	100g/L	室温 0.5 ~ 1.5min
	H_3PO_4 (85%)	200ml/L	
	其他成分		
水洗			
碱性活化	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25g/L	20 ~ 50℃ : 1 ~ 3min
	其他成分		pH = 9 ~ 10 (NH_4OH 调节)
碱性化学镀镍	$\text{Ni}_5(\text{Cit})$	25g/L	pH = 9 ~ 10 (NH_4OH 调节)
	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25g/L	
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50g/L	
	NH_4F	10g/L	
酸性化学镀镍			

关于 ASTM - 88 标准所述的两种化学镀镍工艺流程如下：

①除油→电解除油→浸蚀→活化→浸锌→氰化预镀铜→浸稀酸→化学镀镍→后处理→烘烤。

②除油→电解除油→浸蚀→弱浸蚀→浸氢氟酸→化学镀镍→后处理→烘烤。

由于间接化学镀镍工艺复杂,目前已很少采用。

对于直接化学镀镍工艺,浸蚀的目的是为了去除镁表面的氧化膜,可以有两种浸蚀方法,一种是在腐蚀性较强的浸蚀液中浸蚀(90%体积比的磷酸),另一种在对镁基本不腐蚀的浸蚀液中浸蚀(180g/L CrO_3)。然后在铬酸和硝酸混合酸中室温下弱浸蚀 20 ~ 60s,清洗后立即在氢氟酸(浓度 5.5% 氢氟酸)或 60 ~ 90g/L NH_4HF_2 溶液中室温下浸蚀 10min。浸氢氟酸的目的是使镁合金表面产生一层氟化镁薄膜,起到与铝合金浸锌相同的作用。前述 I. Rajagopal 等人报道浸氢氟酸后,再在同一溶液中通交流电(5V)处理 2min,可形成均匀、致密的氟化物薄膜。

关于镁合金前处理中的酸性浸蚀工艺,近年向阳辉等人做过相应的研究。ASTM 标准中酸性浸蚀采用 CrO_3 (120g/L)和 HNO_3 (110g/L,浓度 68%)混合液(简称配方 1),适用于高铝含量镁合金,但这种配方应用时造成的金属损失较大。向阳辉采用 CrO_3 (200g/L)和 KF (1g/L)混合液(简称配方 2)在室温下对镁合金进行浸蚀处理,并对两种浸蚀效果进行了对比分析。结果发现,镁合金分别在两种溶液中浸蚀后,试样前后失重差别很大,其腐蚀程度对比见图 13-10-3,可见配方 1 的腐蚀程度远大于配方 2,并且其腐蚀失重与时间的正比关系较明显。两种配方浸蚀后试样的表面形貌与失重分析的结果相符,如图 13-10-4。由图可见,配方 1 浸蚀后试样的表面比配方 2 更为粗糙,并且表现出明显的相界腐蚀,在基体相与第二相间形成较深的腐蚀沟槽。而配方 2 几乎看不到这种情况,试样表面表现出第二相略凸出于基体相的形貌。两种配方腐蚀程度和腐蚀形貌的差异必然会对化学镀镍过程造成影响。较粗糙的表面可能会加大镀层与基底之间的机械咬合作用,从而提高镀层的结合力。但同时,粗糙的表面产生镀层孔隙的几率也大于光滑表面,从而会降低镀层的耐蚀性。尤其是基体相与第二相之间狭缝的生成,使得进入狭缝的溶液在以后的工序中难以清洗,当遇到热的化学镀液时,这一残留液又会渗出,从而对化学镀覆过程产生不利的影响。

镁合金化学镀镍的镀液配方是专门的。DeLong 的早期工作表明,适用于钢铁等基底材料的普通化学镀液不适用于镁合金,镁合金在这种镀液中得到的结果只能是表面受到腐蚀、产生松散的粉状沉积以及过早的镀液分解,而不能发生化学沉积。这主要是由于镁合金具有极强的化学活性,容易受到溶液的腐蚀,容易与溶液中的金属离子发生过

强的置换反应所导致。所以,必须针对镁合金的特点选择合适的化学镀液组分。

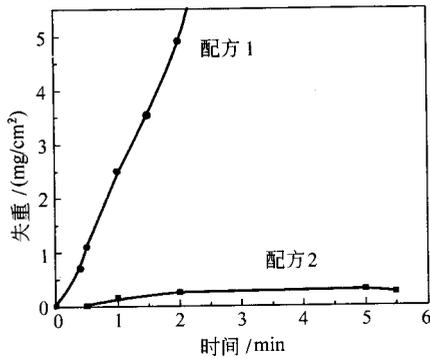
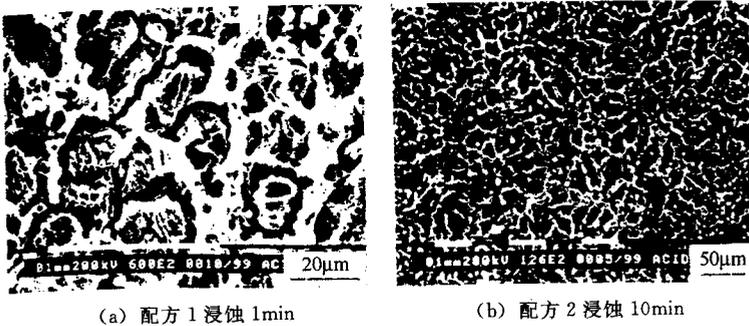


图 13-10-3 两种酸性浸蚀配方的腐蚀程度



(a) 配方 1 浸蚀 1min

(b) 配方 2 浸蚀 10min

图 13-10-4 两种配方酸性浸蚀后的表面形貌

已知镁合金在含有 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的溶液中腐蚀速度较快,所以化学镀镍溶液中不应含有 Cl^- 和 SO_4^{2-} 。主盐可选择 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{N}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,采用该主盐既可以控制基体的腐蚀,又可以降低镀层的内应力,主盐含量一般为 10g/L 。还原剂仍是应用最普遍的次亚磷酸钠,因为其价格低廉,而且镀液容易控制,还原剂含量约为 20g/L 。大部分镀液中都含有氟化物,目的是使镁的表面保持一层氟化物薄膜。由于氟化镁在水溶液中溶解度很小,可以抑制镍在镁上的起始沉积速率,获得均匀、致密、结合良好的置换层(如果置换反应速度太快,将产生粗糙、疏松、结合不良的镍层),为自催化沉积提供良好的底镀层。镁在酸性溶液中极易溶解,而氟离子可以有效防止镁的腐蚀,这就是为什么处理镁的溶液中含有氟化物和 pH 值偏碱的原因。通常采用氢氟酸和氟化氢铵来实现这一目的,其含量分别约为 12ml/L (40%)和 10g/L 。试验还发现氟离子对化学镀覆过程有十分明显的加速作用。另外,铵离子还对镍离子有络合作用。大部分的镁合金化学镀液中络合剂均采用柠檬酸,因为柠檬酸络合能力强,络合效果好,更有利于镀液的稳定,其含量约为 5g/L 。

L。除上述成分之外,还可加入硫脲等稳定剂来提高镀液的使用寿命。对于镁合金化学镀镍来说,其镀液稳定性是一个值得重视的问题,如果镀液不稳定,镀速过高,获得的镀层不致密。镀层孔隙率的增加,极容易在镀层表面形成电化学腐蚀,导致基底严重腐蚀的后果。另外,施镀过程中最好加以缓慢的机械搅拌,用稀释的氨水调节其 pH 值。典型的镁合金化学镀镍工艺见表 13-10-6。

表 13-10-6 典型的镁合金化学镀镍工艺

镀液成分	含量	工艺条件
碱式碳酸镍 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{N}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10g/L	pH 值 6.5 ± 1.0 温度 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ 缓慢机械搅拌
次亚磷酸钠 $(\text{NaH}_2\text{PO}_2)$	20g/L	
柠檬酸 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$	5g/L	
氢氟酸 (HF)	12ml/l(40%)	
氟化氢铵 (NH_4HF_2)	10g/L	
硫脲 $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$	1mg/L	
氢氧化铵 $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	30ml/l(25%)	

三、镁合金化学镀液的周期使用

随着化学镀液使用周期的延长,镀液中的氧化产物亚磷酸根不断积累,从而导致镀速的降低、镀层磷含量的升高和镀液稳定性的下降。对于镁合金的化学镀液体系也大体如此。向阳辉采用表 13-10-5 的镀液体系进行试验,结果见图 13-10-5 和图 13-10-6,表明了镀速、镀层磷含量和以 PdCl_2 稳定性试验表示的镀液稳定性数值随周期增加而变化的情况。

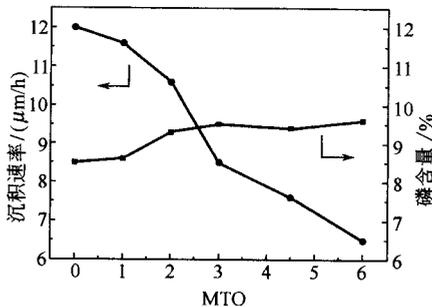


图 13-10-5 镀速和镀层磷含量随镀液使用周期的变化

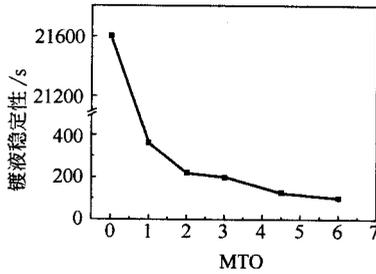


图 13-10-6 镀液稳定性随镀液使用周期的变化

从图 13-10-5 和图 13-10-6 中可以看出,随着镀液使用周期的增加,镀速明显下降,在 6MTO^① 的时候镀速只有 0 周期时的一半,而镀层磷含量的增加较为缓慢。镀液的稳定性受镀液使用周期的影响也很大,随着使用周期的增加,镀液的稳定性很快下降。与一般的镀液体系不同,该镁合金化学镀液体系在周期使用过程中会产生氟化钠和氟化镍沉淀。这是因为氟离子和钠离子浓度不断累积,加上游离镍离子的存在,而这两种化合物的溶解度都不大。当满足一定条件时,就会产生沉淀。表 13-10-7 中列出了镁合金化学镀液周期使用过程中各离子的浓度(假定配体在周期使用中不消耗)。

表 13-10-7 镁合金化学镀液周期使用过程中各离子的浓度

周期数	0MTO	1MTO	2MTO	3MTO
[F ⁻]	0.571	0.791	1.011	1.217
[Na ⁺]	0.169	0.378	0.567	0.742
游离 [Ni ²⁺] _{max}	0.044	0.044	0.044	0.044
NaF 沉淀量				0.014
$Q = [Ni^{2+}] [F^-]^2$				0.065

注:Q 为离子积,单位: mol/L。

由表 13-10-7 可以看出,镀液使用不到 3MTO,就会有氟化钠沉淀的生成,而在 3MTO 时, NiF_2 的离子积已经十分接近其浓度积 0.069,考虑镀液在使用中的蒸发,实际上这时已经可以生成 NiF_2 沉淀。将镀液中的沉淀过滤,搁置干燥后进行 X 射线衍射分析(XRD),谱图见图 13-10-7。可见沉淀含有一定量的非晶成分 NiF_2 ,主要的组分为 NaF、 NiF_2 (带或不带结晶水)和 Ni。其中 Ni 来自于镀液中未在试样上进行的自催化反应。

① MTO 为镀液使用周期,当消耗的镍离子等于最初的镀离子量时为一个周期。

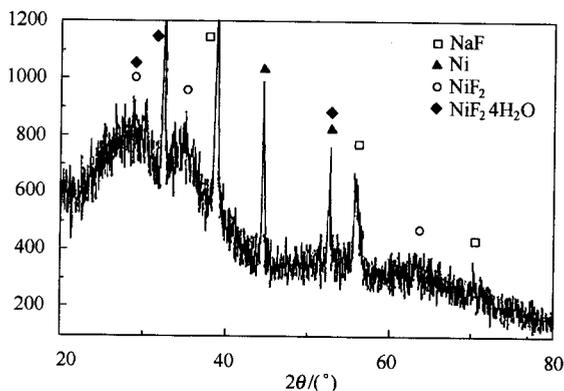


图 13-10-7 镁合金镀液中沉淀的 XRD 谱图

沉淀的生成对化学镀过程有着十分明显的影响。根据丁达尔现象,可以确认生成的沉淀成胶体状态,而胶体是由许许多多高度分散的沉淀粒子组成的,因此,它具有很大的比表面积和很高的表面能,可以吸附镀液中的离子,如 Ni^{2+} 。而且胶体形成后,镀液的流动性变差,这些都直接导致了能够到达试样表面的 Ni^{2+} 浓度的降低,因此镀速下降。同时, NiF_2 的生成消耗了镍,造成镀液有效成分的降低。另外,沉淀的过滤也较为麻烦,尤其是对于胶体沉淀。

但沉淀也有好的一面。首先,沉淀的生成能够维持镀液中 Na^+ 和 F^- 浓度不会太高,高于某一浓度的离子便以沉淀的形式去除,可减少了对镀液和镀层性能的影响;其次,试验发现,从镀液中析出的黑色镍颗粒绝大部分被胶体所吸附和包围,因而可以随着沉淀的过滤一并被去除。由于沉淀的出现是镀液中 Na^+ 和 F^- 的浓度积累达到 NaF 和 NiF_2 的浓度积所导致的,因此可采取以下措施避免或延迟沉淀的生成。

①还原剂不使用 NaH_2PO_2 , 而以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ 形式加入。

②主盐以 $\text{N}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 形式加入,不再需要使用氢氟酸溶解,但为了调节镀液中的 Ni^{2+} 与 H_2PO_2^- 的比值,需要加入适量的 H_3PO_2 。

③增大 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 的浓度,降低可以用来形成 NiF_2 沉淀的游离镍离子浓度,但此时镀速有所下降,磷含量有所增加。

四、镁合金镀层磷含量的控制

镁合金的镀液趋于碱性,由碱性镀液获得的镀层其磷含量较低。而实际应用中要求各种不同性能的镀层,也就是要求镀层有不同含量的磷。那么如何获得这样的镀层成为备受关注的问题。已知几乎所有影响镀速的工艺参数都会影响镀层磷含量,但影响的程

度不同,如温度对镀速有很大影响,但对磷含量的影响却很小。影响磷含量的主要工艺参数包括 pH 值、还原剂浓度、配体及其浓度等。因为在一般情况下,镀层的磷含量对镀液的 pH 值反应较为敏感,所以通常采用调节 pH 值的方法来控制镀层的磷含量。

图 13-10-8 表明了镀液体系 1(对镁合金)和镀液体系 2(对钢铁)的 pH 值变化对镀层磷含量的影响,可以看出:在不同 pH 值范围内工作的镀液,随着 pH 值升高,两种镀液体系得到的镀层磷含量都随之降低。不同的是,体系 2 磷含量受 pH 值影响较大,而体系 1 磷含量随 pH 值影响较小。这从两条曲线的斜率可以看出。所以在镀液基本成分的范围,对于镁合金镀液体系单凭 pH 值的变化不足以实现镀层磷含量的大幅度调整,镀层的磷含量还强烈地受到其他因素的影响。向阳辉等通过多次试验,由同时改变 pH 值、还原剂浓度、配体及其浓度等因素,得到了如表 13-10-8 所示的典型的镀层磷含量。

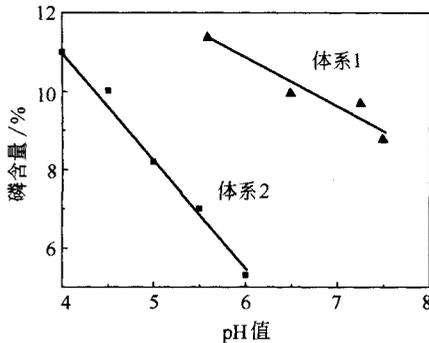


图 13-10-8 两种镀液体系 pH 值变化对镀层磷含量的影响

从表 13-10-8 可以看出,通过上述 pH 值、还原剂以及配体浓度因素的联合改变,镀层的磷含量可以在亚共晶成分到过共晶成分的很大范围内变动,从而达到通过磷含量控制镀层最终性能的目的。同时可知随着 pH 值的增大,还原剂浓度的降低,以及配体络合能力和浓度的降低,镀层的磷含量不断下降。

表 13-10-8 镀液成分和操作条件对镀层磷含量的影响

试验序号	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #
pH 值	6.0	6.0	6.7	7.5	7.5
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 浓度/(g/L)	40	30	20	10	5
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O 浓度/(g/L)	20	10	5	5	12.5
磷含量/%	13.4	11.7	8.9	3.7	2.0

注:试验 5 # 配体为乳酸。

另外,就镍和磷的沉积与主要参数的量化关系可以建立模型加以说明。根据化学镀

镍的混合电位理论,研究发现镍和磷的沉积与还原剂(H_2PO_2^-)浓度和 pH 值(H^+ 浓度)有如下经验公式:

$$\frac{d\text{Ni}^0}{dt} = K_1 \frac{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]}{[\text{H}^+]^2} \quad (13-10-1)$$

$$\frac{dP}{dt} = K_2 [\text{H}_2\text{PO}_2^-]^2 [\text{H}^+]^{0.25} \quad (13-10-2)$$

式 13-10-1 表明镍的沉积是 H_2PO_2^- 浓度的一阶函数,并且是碱性催化过程,即 H^+ 浓度降低(pH 值增大),镍的沉积加快。可见, H^+ 与 Ni^{2+} 争夺阳极反应提供的电子,而式 13-10-2 表明磷的沉积近似于 H_2PO_2^- 浓度的二阶函数,它随 H_2PO_2^- 浓度的增加而增加得更快,并且与镍的沉积相反,它是酸性催化过程,即 H^+ 浓度增大(pH 值降低),磷的沉积加快。对于某一特定的镀液体系,式 13-10-1 和式 13-10-2 的阶数会有所变化,但是其表达形式和规律不会改变。所以,随着 H_2PO_2^- 浓度的不断增大以及 pH 值的不断降低,镀层的磷含量也逐渐增大。

五、镁合金镀镍层性能

(一)耐蚀性

耐蚀性是镁及镁合金面临的最棘手的问题,通过化学镀镍可改善其耐蚀性。图 13-10-9 是向阳辉等人研究的几种镀层及镀层组合耐中性盐雾试验的结果。可以看出,镁合金化学镀层在厚度约为 $40\mu\text{m}$ 的情况下可以承受约 200h 的盐雾腐蚀。在镁合金化学镀液中施镀后再在普通酸性镀液中加厚的工艺虽然可以降低化学镀镍的成本,但是其效果尚不及直接在镁合金化学镀液中得到的镀层。由于两种条件下得到的镀层厚度和磷含量相近(9%~10%),所以这表明普通化学镀镍的条件,如 pH 值较低、含有硫酸根等腐蚀性离子,可能仍然对镁合金基底造成一定的腐蚀。如果化学镀镍后再进行锌-镍合金电镀,效果最好,耐中性盐雾时间可达 800~1000h。从表 13-10-9 中性盐雾试验结果与其对应的服役环境中可以看出 1000h 的中性盐雾试验结果对应于耐腐蚀性的最高要求,即可以工作在非常严酷的腐蚀环境中。就作者所知,这是目前采用金属镀层对镁合金进行防护所得到的最好的耐中性盐雾试验值。

表 13-10-9 不同服役条件下规定的中性盐雾试验值

服役条件	中性盐雾试验值/h	服役条件	中性盐雾试验值/h
非常缓和到缓和	12~24	中等到严酷	480
缓和到中等	192	严酷到非常严酷	960

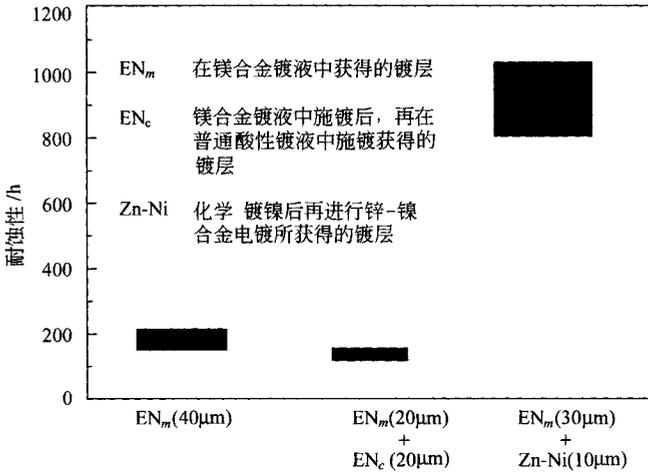


图 13-10-9 镀层和镀层组合耐中性盐雾试验的结果

由于镁合金基底的电极电位远小于化学镀层,所以从耐蚀角度看,化学镀层的保护作用属于阴极保护,镀层的耐蚀性主要取决于镀层的致密性。图 13-10-10 示意了化学镀层中各种孔隙的形态。图中 A、B、C 3 种是遮蔽的孔隙,对耐蚀性影响较小,它们主要是降低了镀层的有效厚度和增大了镀层内应力;D、E 两种是通孔,对耐蚀性影响较大。D 的形成可以由基底表面某一处缺陷引起,此处化学镀层无法连续,同时基底又在与溶液不停地发生反应,释放气体,所以形成的孔隙较为垂直贯通。E 的形成表明随后的化学沉积可以引起先前形成的孔隙的转向,孔隙在形态上是三维的曲折的。盐雾试验的结果实际上就是腐蚀介质透过如 D 或 E 类型的通孔到达基底的时间。在此时间以后,由于在镀层和基底之间构成了原电池以及“大阴极、小阳极”的腐蚀特征,腐蚀立刻加速,发生基底的强烈电化学腐蚀,生成的腐蚀产物在镀层和基底之间积聚,直至使镀层起皮和破裂。这时比不镀的情况更糟糕。在长时间的盐雾试验后,可以看到有的试样甚至被腐蚀穿透。

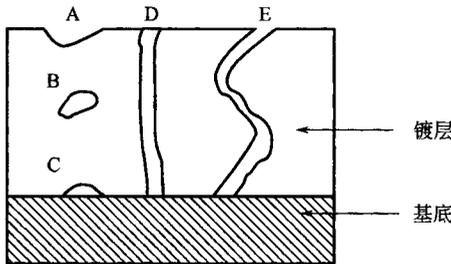


图 13-10-10 化学镀层中各种孔隙的形态

因此要提高镁合金上化学镀层的耐蚀性,必须要保证镀层无通孔。人们以往对化学镀层孔隙率的研究表明,一方面,基底的质量对镀层的孔隙率影响很大,基底表面的缺陷本身就是镀层孔隙的来源。尤其对于镁合金来说,大部分工件以铸件形式生产,产生疏松、夹杂、气孔等缺陷的可能性较大。所以,十分有必要对铸造工艺进行严格的控制,以提高铸件本身的质量。另一方面,在化学镀覆过程中产生的氢气、亚磷酸盐沉积以及镀液中的杂质粒子,如果吸附在基底的表面,也可能在镀层中形成孔隙。因此,最好能在镀覆过程中进行连续的过滤和搅拌。

如果由于基底本身质量等因素引起镀层产生孔隙的情况不可避免,为了提高镀层在使用过程中的安全,可采取以下措施。

(1)增大镀层的厚度 研究表明,随着镀层厚度的增大,镀层的耐蚀性提高。厚度的影响表明随后的沉积过程可以填没先前沉积中产生的孔隙或将其遮蔽,从而减少它对耐蚀性的影响。但实际上,一方面有些孔隙靠化学镀覆始终无法遮蔽,另一方面,厚度的影响只在镀层厚度较薄(如小于 $20\mu\text{m}$)时才表现得较为明显。此外,这种方法的代价较大。

(2)进行组合镀层的设计 对于电化学腐蚀的腐蚀速度,即腐蚀电流(I)有如式(13-10-3)表达式:

$$I = \frac{E_c - E_a}{R_c + R_a + R_e + R_m} \quad (13-10-3)$$

式中, E_c 和 E_a 表示阴极和阳极的电极电位; R_c 和 R_a 表示阴极和阳极的极化电阻; R_e 和 R_m 分别为电介质和金属的电阻。由于通常情况下, R_c 和 R_e 远大于 R_a 和 R_m ,所以式(13-10-3)可以简化为:

$$I = \frac{E_c - E_a}{R_c + R_e} \quad (13-10-4)$$

式(13-10-4)表明,减低阴极(即镀层)的电极电位,或增大阴极的极化电阻,都可以达到降低腐蚀电流的效果。从镁合金表面电镀的耐蚀效果的研究可以发现,Cu-Ni-Cr、Cu-Sn等镀层体系的效果较好,这也证明了上述结论。镁合金基底、化学镀层和锌-镍电镀层的电极电位见表13-10-10。

表 13-10-10 几种金属的电极电位

项 目	电极电位(vs S.C.E)/V	与基底电位差/V	与化学镀层的电位差/V
镁合金(AZ91)	-1.58		
Ni-R(10%P)	-0.24	1.34	
Zn-N(13%Ni)	-0.89	0.69	0.65

注:由于表面存在氧化物/氢氧化物/氟化物等,实际的电极电位比这一数值高。

可以看出, 锌-镍镀层对于镁合金基底虽然是阴极镀层, 但是它的电极电位远较化学镀层负。当锌-镍镀层与镁合金基底构成原电池时, 腐蚀电流将大大降低; 同时由于锌-镍镀层与化学镀层之间的电极电位差较大, 锌-镍镀层可以和化学镀层构成原电池(此时锌-镍镀层是阳极), 起到分散腐蚀电流的效果。尤其值得注意的是, 由于电镀溶液具有较强的整平作用, 可以填没化学镀层的孔隙并将其封闭, 这大大降低了镀层、体系内的通孔率, 而这些孔隙单纯依靠化学镀覆过程是很难修复的。因此在镁合金上化学镀镍后再进行锌-镍合金电镀的盐雾试验的结果明显优于单一的化学镀层。

(二) 硬度

硬度是衡量镀层耐磨性的一个重要指标。表 13-10-11 是 AZ91 镁合金基底上两种不同磷含量的化学镀层在镀态和热处理的显微硬度。由于 AZ91 镁合金在 470℃ 左右开始出现液相, 所以没有进行更高温度的热处理。作为对比列出文献中给出的 AZ91 在不同状态时的布氏硬度。

表 13-10-11 化学镀层在镀态和热处理状态的显微硬度

项 目	磷含量/%	HV0.025			
		镀态	200℃ × 1h	300℃ × 1h	400℃ × 1h
化学镀层	11.7	474	539	973	1050
	3.8	596	854	846	960
镁合金 AZ91		HB			
		6(F)	5(T4)	7(T6)	

从表 13-10-11 可以看出, 无论何种磷含量以及进行热处理与否, 化学镀层的硬度都远高于镁合金基底。从表中还可以看出, 低磷镀层的镀态硬度明显高于高磷镀层, 并且在 200℃ 热处理后硬度的升高十分明显; 而高磷镀层的镀态硬度较低, 只有在 300℃ 热处理后硬度才显著增加。

(三) 结合强度

镁合金基底与镀层之间的结合强度和镀前处理有很大关系, 若镀前浸蚀不够(例如浓度和温度太低或浸蚀时间不够), 表面氧化膜就不能彻底去除, 在施镀过程中镍难以沉

积在这些部位,造成结合强度下降。活化过程也会影响结合强度,如氢氟酸浓度低或活化时间短,那么镁合金基底表面氧化膜就不会完全被氟化镁取代,这样造成施镀表面沉积状态不一致,结合力也会下降。

关于采用氟化预镀铜和直接化学镀镍工艺两者所得镀层与基底镁的结合强度的大小,存在不同的看法,有人认为前者好。也有报道后者好。镀后零件在(2.5g/L CrO₃)或重铬酸钠(120g/L Na₂Cr₂O₇·2H₂O)溶液中于88~100℃浸泡10min,对改善耐蚀性有好处,而在200℃烘烤1h对提高结合强度有益。

六、镁合金化学镀镍的应用

镁及镁合金有很多优点,这些优点使得镁及镁合金得到越来越广泛的应用,但镁的耐蚀性很差,这一缺点又限制了镁在一些场合的应用。通过化学镀镍可提高其耐蚀性,这一表面处理方法使得镁展现出更好的应用前景。

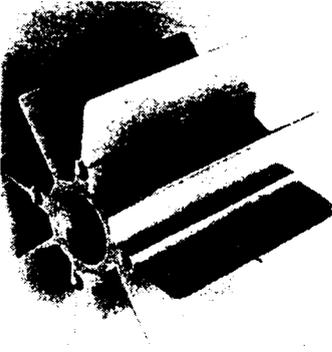
在航空航天领域,镁合金的应用较为广泛,如通讯卫星上使用的行波管的散热器、顶部收集器、基板都是镁合金ZM21制造的,要求这些部件表面有良好的耐蚀性、钎焊性,并且在高温长时间不降解的化学镀镍层。航空飞机的电子线路卡外壳是镁合金,要求在表面镀金之前采用化学镀镍层作为底层。

在机械工业中,某些部件希望采用镁合金减轻重量以减少能源消耗,如纺织机械中的转子,采用AlMgSi1制造时转速仅能达到73000r/m,而采用MgAl8Zn制造则可以达到153000r/m,在这一方面,化学镀镍层较高的硬度和耐磨性也十分具有吸引力。

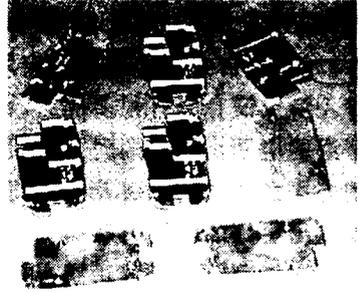
在电子工业方面,手机外壳被认为是镁合金化学镀镍最具潜力的市场。手机成为越来越重要的通讯工具,每年全世界有大批量的手机生产,而镁合金不仅质量轻,比强度和比刚度高,还可以有效地对电磁波进行屏蔽,已成为塑料和铝合金在这一领域强有力的竞争对手。计算机的磁盘现在都采用铝合金作为基底材料,有研究尝试用镁合金代替。在这一方面,作为磁性薄膜底层的高磷化学镀层的非磁性是十分有用的性能。

目前,镁合金最大的应用出路在汽车工业,轿车和轻型卡车的全身部件、发动机和传动装置(如曲柄和齿轮箱)、内部装置(如车座和方向盘)、底盘装置(如车轮轮毂)等都是镁合金可以适用的场合。在这些部件的使用中,表面的耐蚀、耐磨性是十分重要的性能指标。如果镁合金的化学镀镍能够满足这些使用要求,必将会有更为广阔的应用前景。

关于镁合金的一些应用实例见图13-10-11。



(a) 航天飞机散热器化学镀镍



(b) 手机外壳化学镀镍



(c) 汽车轮毂化学镀镍

图 13-10-11 镁合金化学镀镍应用实例

第三节 锌合金化学镀镍

锌是一种化学活性较强的两性金属,它既能与酸发生反应,又能与碱发生作用,但是由于锌的表面有一层氧化物、氢氧化物和碱式碳酸盐构成的致密的结合牢固的保护膜,因此在中性的气氛和中性的水溶液中腐蚀速率很小。锌合金零件的加工方法多采用压铸法,因此锌合金零件化学镀镍时,既要考虑锌合金化学活性的特点,又要考虑铸件表面多孔的性质。

锌合金常规表面处理多采用氰化物电镀铜,再镀镍和铬。由于电镀固有的镀层厚度不均匀,复杂形状的深孔、凹槽中,甚至镀不到镀层,再加上氰化物的毒性,废水处理成本很高。因此近年来锌合金零件的电镀正在被化学镀镍代替,锌合金化学镀镍与氰化铜电镀相比有许多优点,如表 13-10-12 所示。

表 13-10-12 锌合金化学镀镍与氰化物镀铜特性的比较

特 性	氰化物镀铜	化学镀镍
镀层覆盖均匀性	一般,低电流密度区差	好
零件吊挂方式	要考虑接电方式,可以滚镀或挂镀	不需考虑接电方式,可以滚镀或挂镀
复杂形状零件	难镀	没有问题
腐蚀防护能力	一般,低电流密度区差	一般
废水处理	需处理氰化物和重金属	只需处理重金属

由于化学镀镍有明显的优点,锌合金模铸件的化学镀镍正在替代氰化物镀铜。近年来相继报道了不少锌合金零件化学镀镍的工艺,下面是锌合金化学镀镍的典型工艺步骤。

- ①滚磨处理。
- ②无浸蚀浸泡除油(65℃,5min)。
- ③冷水清洗。
- ④电解除油(室温,阳极,60s)。
- ⑤冷水清洗。
- ⑥中和/活化(室温,60s)。
- ⑦冷水清洗。
- ⑧热水清洗。
- ⑨碱性化学镀镍(82℃,pH=9.5,10~15min)。
- ⑩冷水清洗。
- ⑪活化(49℃,30s)。
- ⑫酸性化学镀镍(88℃,pH=5.0,10~30min)。
- ⑬冷水清洗。
- ⑭热水清洗。
- ⑮干燥。

锌合金模铸零件的彻底清洗对化学镀镍的成功十分重要,在除油之前,先需对零件目视检查,不适当的铸造技术导致表面层产生裂缝、皮下气泡、半球形空洞和/或开裂等缺陷。在镀覆时或镀后不久滞留在针孔或裂缝中的腐蚀溶液与基体锌发生反应,由于产生氢气造成鼓泡。即使不立即出现鼓泡,也会在以后热处理或使用过程中发生鼓泡。

为降低上述缺陷产生的影响,除采取措施保证铸件表面质量外,锌模铸件在前处理之前先做滚磨处理。滚磨的目的是去除深度约25~50 μm 的裂缝、皮下气泡和其他缺陷,

同时也去除影响镀层结合的表面氧化膜。

第二步是无浸蚀浸泡除油,这一步是为了除去表面的油污和抛光物质。由于锌非常容易腐蚀,而且锌合金中的铝相有择优腐蚀的倾向,因此除油液配方的选择十分关键。初始浸泡除油一般在非常缓和的碱性溶液中进行。一般推荐的浸泡除油工艺如下。

磷酸三钠 (Na_3PO_4)	35g/L
润湿剂	0.5g/L
温度	82℃
时间	1 ~ 2min
或 磷酸三钠 (Na_3PO_4)	8g/L
四硼酸钠	15g/L
无水碳酸钠	10g/L
润湿剂	0.8 ~ 1g/L
温度	70 ~ 80℃
pH 值	约 10

为提高除油效果,可添加适量复杂磷酸盐如三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)和焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)。润湿剂常用烷基磺酸盐、烷芳醚醇和/或树脂酸钠。

浸泡除油后常用阳极除油来进一步彻底除尽油污,并除去浸泡除油后裸露的杂质以及滚磨时可能留在锌合金表面的磨料。阳极除油液工艺之一如下。

NaOH	2g/L
Na_2CO_3	18g/L
Na_3PO_4	5g/L
Na_2SiO_3	30g/L
润湿剂	0.5g/L
温度	71 ~ 82℃
电流密度	1.4 ~ 2.3A/dm ²
时间	30s 左右

若配方中的 NaOH 含量太高,溶液 pH 值超过 12 会对零件产生腐蚀并留下难以清洗去除的污斑。配方中的 Na_2SiO_3 有助于减缓对零件的腐蚀,但比无硅酸盐的除油溶液难以清洗干净,这种物质若在清洗时不能除尽,在酸洗时便会形成难以去除的硅酸膜,影响镀层结合力。

浸泡除油和电解除油后都要彻底清洗。

清洗干净的零件在 0.5%(体积)的硫酸中浸 20 ~ 30s 以中和残留的碱性除油液,同时这一步可以除去少量黑膜或污斑。然后可在 32 ~ 43℃ 下在 30g/L 的有机酸(专利推荐)中活化 60 ~ 90s。

接下来又是彻底冲洗,最好是冷水、热水两道冲洗,目的是最大限度除尽留在表面缝隙或孔洞中的残留酸和碱。这种酸、碱不除尽的话,干燥浓缩后便留下鼓泡的隐患。

如果锌合金零件采用电镀的话,零件便转入氰化铜预镀液电镀铜。然后根据要求电镀镍或铬。

对于要化学镀镍的锌合金零件,除油、活化、洗净后第一步是浸在 $\text{pH} = 8 \sim 10$ 的碱性化学镀镍溶液中,常规用于陶瓷和/或塑料的碱性镀液不适用于锌合金零件。专用的锌合金碱性化学镀镍溶液要求对锌的沾污有较大的容忍范围,而且这一步是用来代替氰化物预镀铜,要求对零件的表面达到均匀良好的覆盖,厚度一般要求 $1.25 \sim 5\mu\text{m}$,以便消除镀层中的孔隙,起到保护锌基体的作用,这一步对化学镀镍的成功与否非常重要。对锌合金零件专用的碱性化学镀镍溶液要求有如下特点:

- ① pH 值缓冲范围在 9 ~ 10 之间,以减小锌的溶解。
- ② 对锌的沾污非常稳定,以免自发分解。
- ③ 能以较小的厚度产生致密的非晶镀层,降低随后酸性化学镀镍的孔隙率。
- ④ 对锌基底有快速覆盖能力,减少溶解进镀液的锌。
- ⑤ 镀层的应力尽可能低,以防止在镀层加厚时产生裂纹和起皮。

碱性化学镀镍层在酸性化学镍溶液中起阻挡层的作用,防止酸性镀液对锌基底产生腐蚀,从而影响镀层与基底的结合,因此这层阻挡层要求有一定的厚度,保证镀层孔隙率小。

锌合金零件碱性化学镀镍后进入酸性化学镀镍溶液之前最好加一步活化,其作用是活化镀上的碱性化学镍,可改善与随后酸性化学镍的结合;另一个作用是测试碱性化学镍厚度是否适当,镀层是否致密。零件进入活化溶液后如果出现剧烈冒气,表明镀层覆盖不完整,或厚度不够,需要重新放入碱性化学镀镍溶液继续加厚,相反如果没有冒气,或冒气不多,则表示碱性化学镀镍层已经起到阻挡作用。

也有人建议先在既不会腐蚀锌又可在表面和孔隙中镀上很薄镀层的预镀化学镍溶液($\text{pH} = 8.5 \sim 10$, $T = 52 \sim 57^\circ\text{C}$)中预镀 3 ~ 5min,不用清洗直接浸入第二种溶液($\text{pH} = 8 \sim 10$, $T = 77^\circ\text{C}$)中加厚。第一次初始预镀起在孔洞中预镀的作用,而第二次预镀则起密封孔隙的作用。调整好最后化学镀镍的表面。然后在 $\text{pH} = 4.8 \sim 5.0$ 左右可获得含磷 8% ~ 10%(质量)镀层的酸性化学镀镍溶液中在 88℃ 下化学镀镍至所需厚度(一般在

25 μm 以内)。酸性化学镀镍溶液也要求对锌的沾污有较大的容许程度。

最后一步是零件的干燥,先用清洁冷水彻底洗净,再在甲醇或热去离子水中洗涤以减少产生水渍的可能。

锌合金上合格的镀层要求能耐受 96h40 $^{\circ}\text{C}$ 的潮湿试验。

汽车化油器是锌合金化学镀镍成功的最早实例之一,巴西于 1978 年建成第一辆用醇作燃料的汽车,但性能不理想。问题出在锌压铸件汽化器腐蚀。醇燃烧产生的气体高温下通过汽化器,使铸件产生腐蚀,腐蚀产物堵塞狭窄的通道。汽化器上镀上 5~9 μm 化学镍后成功解决了这一问题。

锌铸件上镀一层铜后再进行化学镀镍,可以起到很好的防腐效果。中间的铜镀层可以避免镀镍层的孔隙与锌基底构成原电池而加速基底的腐蚀。图 13-10-12 为锌铸件上镀铜后再施镀 15 μm 的中磷镍-磷镀层。

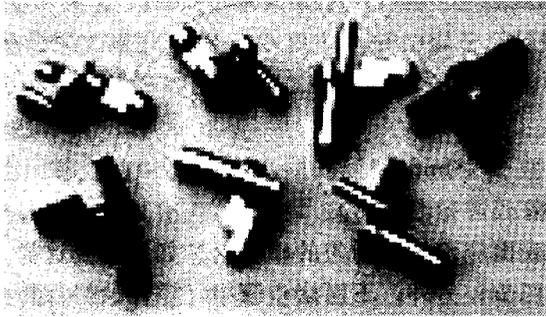


图 13-10-12 锌铸件化学镀镍

第四节 铍的化学镀镍

铍是一种很轻的金属,密度为 1.85g/cm³。在航空、航天和原子能工业中有重要用途。

铍是一种难镀金属材料,主要是由于表面有一层天然的氧化膜,这层氧化膜很难去除,而且去除后与空气或水接触又会迅速形成。所以铍化学镀镍成功的关键便是要设法把这层氧化膜去除,代之以不易氧化、既与基底又与镀层结合良好的膜层。可在除油后用 45% HNO₃ 和 3% HF 溶液在 38 $^{\circ}\text{C}$ 下浸蚀来去除铍表面的氧化膜。而要达到与基底的良好结合,则需把耐氧化的结合力好的镀层施镀到铍的表面。最常用和最容易处理的镀

层是浸锌层。这种浸锌层的施镀工艺与铝不同,镀浸锌溶液的 pH 值必须大于 3.0 而小于 9.5 才能得到最好的结果。强碱浸锌溶液不适用于镀,所得膜层疏松,结合不牢。

习惯上在浸锌层上预镀铜,但若在镀的表面施镀碱性化学镍,则可以获得很高的结合力。使用化学镀镍可以将表面的浸锌层置换去除,直接使镍沉积在金属镀的表面,消除了底下浸锌层引起的腐蚀。

下面是用于镀化学镀镍的几种工艺。

工艺一

①除油

②零件浸在表 13-10-13 中所列试剂酌溶液中浸锌。

表 13-10-13 镀的浸锌工艺/(g/L)

组分及工艺参数	含量及工艺条件
硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)	40
焦磷酸钠($Na_3P_2O_7$)	120
氟化钠(NaF)	7.5
碳酸钾(K_2CO_3)	5.2
操作温度/ $^{\circ}C$	82
pH 值(用硫酸或磷酸调整)	7.5~8.0
时间/min	5

③清洗。

④预镀。

⑤化学镀镍。

以上每步之间均须用水清洗。

工艺二

①第一次除油,清洗。

②第二次除油,清洗。

③浸蚀,清洗。

④锌酸盐浸锌处理,清洗。

⑤浸酸退除。

⑥重新锌酸盐浸锌处理,清洗。

⑦碱性化学预镀镍。

⑧化学镀镍。

⑨烘烤。

化学镀镍溶液的温度最好在 $(83 \pm 1)^{\circ}C$,并尽可能准确。

铍与铝一样,也是两性金属,即它的表面氧化膜既可溶解在酸中,也可溶解在碱中,因此既可以采用酸性浸锌,也可以采用碱性浸锌。但为获得最佳结果,浸锌液的pH值范围应在3~9之间。为了改善镀层与基底的结合,化学镀镍后建议在163℃加热4h,并以不超过每小时38~90℃的速度冷却,逐渐冷却至室温。

铍在航空、航天工业中有重要用途,主要用铍做反射镜。曾有报道认为:为了用Kanigen法在铍镜上获得相应‘无应力’的100μm厚的化学镀镍层,必须严格控制镀覆参数,要求镀液中次亚磷酸盐浓度为0.4mol/L,pH=4.0,镀液温度为93℃。Epner技术公司曾镀过一块一米直径的纯铍加工的望远镜用反射镜,在这块极为贵重的镜坯上镀上100μm光学级无针孔化学镀镍层。该公司还化学镀一种较小的铍质红外次镜,再在上面镀上金以后用在夏威夷的Kick望远镜上。在这种应用场合,都是利用高磷镀层的可抛光性,并控制镀层的内应力,以保证长期稳定的光学性能。

第五节 钢的化学镀镍

一、钢的特点

当今化学镀的大多数零件都是钢铁制造的,约占整个化学镀镍市场的70%。钢铁也被认为是最容易化学镀的一种基材。其实高碳钢、合金钢也属于钢材,对于这样一些钢材的化学镀镍(约占化学镀镍市场的7%),则远没有像普通碳钢那么简单,影响这类材料化学镀镍质量的主要因素,就是其中所含合金元素的含量和性质。钢材的名称多种多样,作为表面处理的专业人员主要关心的是其中的成分,钢材按含碳量分可分为工业纯铁(<0.04%C),低碳钢(<0.25%C),中碳钢(0.25%~0.6%),高碳钢(>0.6%),按合金元素分有低合金钢(<5%),中合金钢(5%~10%),高合金钢(>10%)。根据钢中合金元素的种类及组合又有锰钢、铬钢、硅锰钢、铬镍钢、铬镍铝钢、铬钼钨钒钢等。除了成分以外,还要注意钢的热处理状态、拉伸强度等因素。整个化学镀镍过程需要多道工序,每道工序,都是浸在不同成分的水溶液中,其目的都是为了去除零件表面影响结合力的物质(包括脏物、油污以及一些对化学镀镍不利的合金元素或者夹杂物等),形成活化可以施镀的表面,最终获得覆盖均匀、结合良好,符合要求的化学镀镍层。因此事先了解钢铁零件的状态(包括成分及特性、含量、热处理条件等),选择合适的处理液成分、浓度和

处理工艺是非常重要的。

像其他材料的化学镀镍一样,合金钢的镀前处理也非常重要,而且镀前处理必须根据所含合金元素的特性和含量做适当的调整。加入大量的合金元素是为了大幅度提高钢的强度、耐热耐蚀性能、电气性能等,不少钢种还需要进行高温热处理。合金钢零件镀前弄清热处理状态也有重要作用,因为一些经过淬火处理的高强度钢有很高的内应力,这样的钢材在前处理时有时会产生开裂或得不到结合良好的镀层。因此对这类钢材,除需在前处理时防止采用容易造成应力裂纹的介质外,必要时镀前就要进行消除应力热处理。而且经过热处理的钢材,表面一般都有一层结合非常牢固的氧化皮,这层氧化皮去除不尽,就得不到结合良好的镀层。

二、低碳钢施镀工艺

①碱性除油(75~85℃,5min)。

②清洗。

③碱性电解除油(阳极或定期反向,在阳极除油时结束除油)。

工艺条件:

温度 51~68℃

电流密度 2~10A/dm²

时间 2min

④清洗(温水)。

⑤清洗。

⑥室温浸蚀(在50% HCl和10% H₂SO₄混合液中浸蚀1min)。

⑦清洗。

⑧清洗。

⑨室温下在0.25%~0.5%(体积)氨水中浸30s。

⑩化学镀镍。

三、高碳钢施镀工艺

①碱性除油(75~85℃,5min)。

②清洗。

③碱性电解除油(阳极或定期反向,阳极时结束除油)。

工艺条件:

温度	51 ~ 68℃
电流密度	2 ~ 10A/dm ²
时间	2 ~ 4min 或至污斑除尽

④清洗。

⑤清洗。

⑥室温下在 30% HCl 5% H₂SO₄ 中浸蚀 30 ~ 60s。

⑦清洗。

⑧清洗。

⑨阳极碱性电解除油。

工艺条件：

温度	51 ~ 68℃
电流密度	2 ~ 10A/dm ²
时间	2 ~ 4min 或至污斑除尽

⑩清洗。

⑪清洗。

⑫浸在弱酸中中和电解除油残留的碱膜。

⑬清洗。

⑭清洗。

⑮0.25% ~ 0.5%(体积)氨水浸 10 ~ 30s。

⑯化学镀镍。

四、淬火后有氧化皮的高碳钢施镀工艺

①碱性除油(75 ~ 85℃, 5min)。

②清洗。

③清洗。

④在 30% HCl 和 50% H₂SO₄ 中去除氧化皮, 然后阳极浸蚀(15% ~ 33% H₂SO₄)(在室温, 电流密度为 10 ~ 20A/dm² 的条件下加氟化物有助于去除较厚的氧化皮, 但会产生过多的污斑)。

⑤清洗。

⑥清洗。

⑦阳极碱性除油。

工艺条件：

温度	51 ~ 68℃
电流密度	2 ~ 10A/dm ²
时间	2 ~ 4min 或至污斑除尽

⑧清洗。

⑨清洗。

⑩浸在弱酸中中和除油产生的碱膜。

⑪清洗。

⑫清洗。

⑬0.25% ~ 0.5%(体积)氨水浸 10 ~ 30s。

⑭化学镀镍。

从上面可见,高碳钢前处理的工艺比低碳钢要复杂,多了一道去除污斑的阳极除油和一道中和除油碱膜的弱酸浸蚀,并且高碳钢酸浸蚀时酸的浓度比低碳钢的低。有氧化皮的高碳钢可考虑阳极浸蚀以加快氧化皮的去除。另外高碳钢有较高的强度对氢脆比较敏感,电解除油时,特别在零件从电解槽取出时,一定要在阳极位置,以免零件吸氢。

五、不锈钢施镀工艺

①高碱度浸泡除油(75 ~ 85℃, 5min)。

②清洗。

③碱性电解除油(阴极或定期反向,阴极时结束除油)。

工艺条件：

温度	51 ~ 68℃
电流密度	2 ~ 10A/dm ²
时间	2min

④清洗。

⑤清洗。

⑥室温下在 50% HCl 和 10% H₂SO₄ 混合液中浸蚀 2min。

⑦清洗。

⑧清洗。

⑨Woods 预镀镍(电流密度为 2.5 ~ 7.5A/dm², 时间为 2 ~ 5min)。

⑩清洗。

①化学镀镍 不锈钢化学镀镍与碳钢的区别在于不锈钢的表面有一层致密的氧化膜,化学镀镍前必须去除。为此,不锈钢电解除油时零件需放置阴极,以免加重氧化膜的形成,而且不锈钢化学镀镍要获得良好的镀层结合,必须采用 Woods 预镀镍(或氨基磺酸盐镀镍),不锈钢表面的氧化膜在强酸性的电镀液中溶解,并电镀上一层镍保护不锈钢表面不再被氧化,同时电镀上的镍便成为化学镀镍的自催化基底。

其他所有难镀合金钢都可以参照不锈钢化学镀镍的工艺。

由于钢的广泛应用,再加上钢基体化学镀镍相对较为容易,所以钢基体的化学镀镍也应用较多。如航空航天工业中的发动机轴,施以中磷或低磷镀层,既耐磨又便于镀后修复。发动机的座架进行 $25\mu\text{m}$ 的中磷或高磷镀层,耐磨耐蚀性均得以提高。

汽车工业中的销紧零件只镀 $10\mu\text{m}$ 的中磷或高磷镀层,就可以达到耐磨耐蚀效果,并且有润滑作用。材料是渗碳钢的齿轮和传动装置,施镀 $25\mu\text{m}$ 的中磷或高磷镀层,耐蚀性好,磨损后还可以再行施镀,提高了零件设备的寿命,节省了资金。

化学工业中的压力容器、反应容器等都要求有很好的耐蚀性,钢基体化学镀镍后可以达到性能要求,对于反应容器来说,还可以提高产品的纯度。另外,钢制热交换器、过滤器、涡轮机叶轮转子等镀一层较厚的高磷镀层可以使其更耐蚀,尤其是耐冲蚀。

钢基体化学镀镍一些应用实例见图 13-10-13。

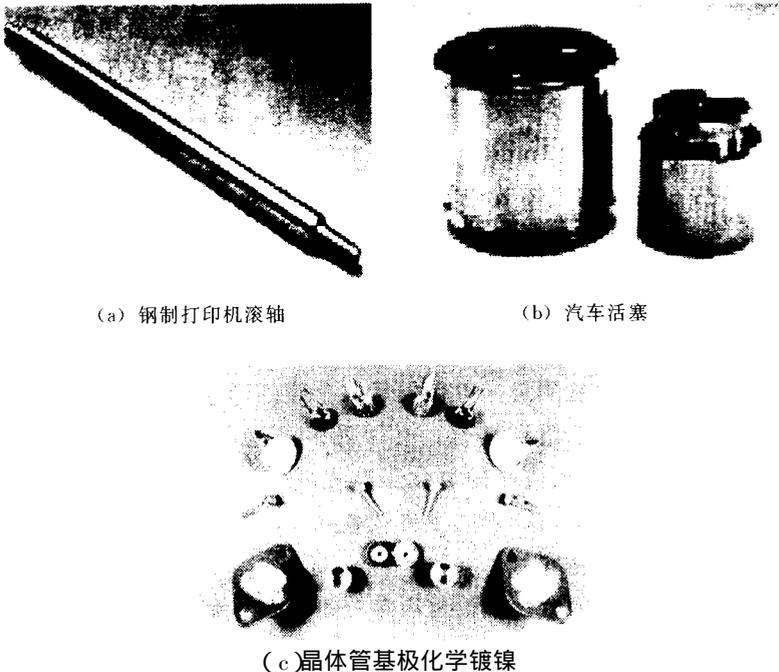


图 13-10-13 钢基体化学镀镍应用实例

第六节 多孔材料化学镀镍

一、多孔材料的堵孔

为确保铸件等多孔材料化学镀镍的质量,堵孔非常重要。真空浸渍是堵孔的有效措施,可防止内部腐蚀,还可防止不同金属间的腐蚀。

有两种真空浸渍的方法:湿法和干法。两种方法的预处理相同。真空浸渍之前,零件先浸泡除油,再在 145°C 烘烤2h,使之完全干燥。

如果零件的孔隙很小,建议采用干法真空浸渍。这种方法要用两只高压釜,高压釜是高压下进行化学反应或消毒灭菌用的密闭而坚固的容器。第一只是不装浸渍剂的高压釜,第二只高压釜存放甲基丙烯酸酯树脂。零件放在第一只高压釜中,该高压釜密封后抽真空,在 760mmHg ($1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$)真空度下保持15min,此时零件小孔中的气体被全部抽出,之后把两个高压釜之间的阀门打开,树脂便从第二只高压釜进入装零件的第一只高压釜,并填充进零件上的孔洞。让高压釜中的压力恢复正常,再向容器中施加 0.7MPa 的压力维持10min,此时外压进一步强行将树脂往孔内压,再排除压力,恢复常压,打开高压釜,取出零件在室温的水中清洗,清洗之后再在 90°C 的水中固化10min。固化使孔内树脂变硬,不再会渗出。经固化的浸渍剂可以耐受 205°C 的温度。浸渍剂不是涂层,看上去与未浸渍的零件没有差别,但在紫外光照射下树脂可发出荧光。

湿法真空浸渍使用厌氧树脂,设备投资相对较小,不需大的场地并且处理周期也短。这种方法只用一只高压釜,各种经机加工的零件放在篮子里,放进高压釜,浸没在高压釜中的树脂中。然后把真空抽至 760mmHg ($1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$),抽真空10~20min后,空气便从零件的孔中去除。当高压釜恢复正常压力时,密封剂便渗透进孔中。之后零件取出清洗,放在活化溶液中处理3~5min,再清洗后干燥。厌氧固化先使渗进孔中的外部液体树脂硬化。里面的树脂在室温且无氧的情况下2~3h内固化。

据报道,美国Metaseal公司采用真空浸渍处理后化学镀镍的零件有飞机雷达波导管(铝)、潜艇潜望镜筒(钢铁)、粉末金属压制烧结成型的齿轮、压缩机机体、发动机铸件及变速箱壳体等。

二、铸件化学镀镍工艺

(一) 铸铁

铸铁零件(特别是那些大零件)是多孔的,很难镀好。由于铸铁表面有铸造操作留下的硅酸盐,使孔隙率问题更为复杂。而且铸铁中碳含量很高,氧化皮的去处也很难。

铸铁零件非常容易造成预处理不足或是预处理过度。预处理时间太短,造成表面的脏物、油污和润滑剂等去不尽,而时间太长又会引起零件表面发黑,这些都容易造成无效的、结合不良的镀层。

处理铸件表面的最好方法是使用螯合作用强的除油剂来完成除油和去除锈皮。由于表面疏松和多孔的特点,酸洗处理时极易发生反应过度。因此,碱性除油时使锈皮产生松动后,应该采用低浓度的酸。含有很高浓度氟化物的稀硫酸,由于同时可以去除氧化铁和硅酸盐,因此除锈效果最好。

铸铁件的清洗应予特别重视,由于表面多孔,仅用流动清洗尚不足以达到从孔中清除过程溶液的目的,必须采用强力冲洗,最好最有效的方法是用高压水冲或超声波清洗。

化学镀镍时,镀层厚度应根据铸铁件的用途来决定。铸铁化学镀镍主要用途有3个:提高耐腐蚀性,提供功能性(例如硬度等)以及提供装饰性。如果镀层是用来防护铸铁零件的腐蚀,此时应保证有足够的厚度把空洞盖满。孔洞未盖满的零件从镀液中取出干燥后即出现锈点,有些缺陷在一定时间后才显示出来,起不了有效的防腐蚀作用。此时应该针对具体的铸铁进行试验,确定需要把孔洞完全盖满,铸件不出现锈点的合适厚度。

如果要镀覆的零件腐蚀不是主要考虑的因素,那么可以通过用含铬钝化液钝化处理或使用有机涂料例如轻油、树脂和脂肪酸盐来覆盖表面,起到防止快速锈蚀的作用。这些办法可以达到较好的装饰目的,但不能明显提高镀层的耐腐蚀性。

已有文献总结了铸铁化学镀镍工序下列要点。

①用螯合能力强、弱碱性的洗涤剂型除油剂浸泡除油。这种洗涤剂应能去除油类或脂类,并能溶解氧化铁和锈皮。

②用低泡沫或无泡沫的、螯合能力强的除油剂电解除油,从零件上松动并去除锈皮。除油剂应易于清洗,使溶液从表面彻底洗除。

③清洗应该用高压或超声波强力清洗,以便从表面完全去除溶液清洗水。

④用含硫酸和高浓度氟化物的酸洗液酸洗,从表面全部去除最后的锈皮和硅酸盐。酸浓度不能高,时间要短。

⑤化学镀镍之前的最后一步是将零件置于含有化学镀镍配方中一种主盐络合剂的槽液中。络合剂应能去除松散的氧化铁。

每道工序之间都必须彻底清洗。零件从高温除油槽中去除后最好立即放入比除油槽温度略高几度的清洁水中清洗。如果放入冷水中,一是碱的溶解度迅速降低容易黏在零件表面,二是浸入冷水,零件收缩,进入毛细孔的碱液便被“关闭”,难以洗净。

下面是一种铸铁化学镀镍的典型工艺。

①弱碱性浸泡除油(71~88℃,5min)。

②清洗。

③浸蚀(溶液组分:10%~30%盐酸和氟化物,时间15~60s)。

④清洗。

⑤弱碱性电解除油(阴极或周期反向,阳极结束除油)。

工艺条件:

温度 65~77℃

电流密度 2~5A/dm²

时间 2min

⑥热水清洗(71~82℃)。

⑦冷水清洗。

⑧浸蚀(溶液组分为2%~3%硫酸或氨基磺酸,时间15~30s)。

⑨氨基磺酸镍或Watts预镀镍(电流密度1~3A/dm²,时间1~5min)。

注意:该步可以省略

⑩清洗。

⑪0.25%~0.5%(体积)氨水中浸10~30s。

⑫化学镀镍。

需要注意的是,铸铁上的不合格镀层不要用盐酸退除。建议采用较安全的碱性电解退除。溶液为70~100g/L Na₂CO₃,电流密度为1~10 A/dm²,钢作阴极。

(二)铸铝

铸造铝合金具有相当高的硅含量,因为硅可以提高熔融合金的流动性,有利铸造。但是硅是一种对化学镀镍不起催化作用的元素,在铸造高温下容易氧化成氧化硅,在一般酸碱介质中不能去除,这些都增加了铝合金铸件化学镀镍的难度,必须在化学镀镍的预处理工序采取相应措施来解决。

铸铝浸蚀都采用混合酸,混合酸中的硝酸可去除合金中的铜,氟化物可去除硅。浸

锌采用合金浸锌溶液,化学镀镍镀层的厚度至少 $20\mu\text{m}$ 。

下面是一种用于铸铝化学镀镍的前处理工艺。

- ①温水清洗。
- ②除油(用无浸蚀的除油剂)。
- ③ 45°C 下在 20%磷酸和 3%氢氟酸中浸蚀。
- ④在 50%硝酸、20%硫酸和 2%~3%氢氟酸混合液中去除氧化膜。
- ⑤合金化浸锌液中浸锌处理。
- ⑥化学镀镍前先在 $\text{pH} = 8.7$ 左右的碳酸氢钠中浸一下以去除铸铝表面的碱膜。
- ⑦化学镀镍。

铸铝化学镀镍一般不采用两次浸锌工艺,但有些情况下也可采用两次浸锌。镀液中的锌含量应小于 75×10^{-6} 。

从事军工产品表面处理的 Epuer 技术公司曾报道对压铸铝合金制造的球面反射器化学镀镍,先化学镀 $25 \sim 40\mu\text{m}$ 镍-磷镀层,再镀 $0.025\mu\text{m}$ 高反射率的金,这种零件是制造反坦克导弹上的红外信标或“尾灯”用的。

计算机磁盘驱动器有许多零件是用模压铸铝和砂型铸铝制造的,化学镀镍可以减少沾污,改善耐腐蚀性,但是铸造铝合金上化学镀镍的质量尚不如锻铝。

三、粉末冶金零件化学镀镍

粉末冶金零件是采用金属粉末(或金属粉末与非金属粉末的混合物)通过成型和烧结工艺制备的。这些工件在化学镀镍时存在的主要问题是锈蚀和气孔。表面气孔可利用真空注入法消除,但总有一些开孔存在,造成预处理的化学物质在镀后渗出,深处往往以圆形锈点形式存在,解决这个问题的最好办法是确保工件被腐蚀性物质浸蚀前气孔中浸满清水,除油后用热水冲洗有利除去气孔中的溶液。

采用缓和的碱性除油剂对粉末冶金零件除锈,腐蚀基体的除油剂应避免使用。同样的除油液可用于浸泡除油和电解除油,在这种情况下,除油最好备两个液槽,浸泡除油除去大部分油污之后,再用电解方法除去最后一些残留油污。

此外,需要注意的是,有些时候待镀的粉末冶金零件含有对化学镀镍镀液毒化的成分,因此在镀前需要预镀处理。典型的粉末冶金钢化学镀镍工艺见表 13-10-14。

表 13-10-14 典型的粉末冶金钢化学镀镍工艺

序 号	工艺操作	温度/℃	时间/min
1	碱性浸泡除锈	71	5 ~ 10
2	水洗	室温	1
3	碱性电解除锈	71	5 ~ 10
4	热水冲洗	71 ~ 82	2
5	酸性浸蚀	室温	30s
6	水洗	室温	1
7	水洗	室温	1
8	预浸渍	室温	1
9	化学镀镍	85 ~ 88	根据要求
10	水洗	室温	2
11	烘干		

注:预浸渍溶液可用 2% 的润湿剂或 2% 的氨水和 7.5g/L 的次亚磷酸钠以及一种润湿剂的混合物。

第七节 含铅基体化学镀镍

铅对于化学镀镍溶液是一种“有毒”元素,即铅具有强烈的抑制化学镀镍自催化反应的作用,因此铅常用作化学镀镍的稳定剂。镀液中加入 1×10^{-6} 即能起到有效的防止镀液分解的稳定作用。然而镀液中过多的铅(超过 1.5×10^{-6})将使镀液毒化甚至停止反应。含铅基体未经处理不能获得结合良好的镀层。一些材料例如钢和黄铜等为了获得特定的性能(例如易切削性)往往需要加入一定数量的铅,对于这样一些材料化学镀镍,必须经过特殊的前处理,即用氟化物或柠檬酸型酸活化,尽可能多地把铅从零件表面去除。需要时,采用 Woods 镍和氨基磺酸镍预镀方法把表面全部覆盖起来,再进行化学镀镍,才能得到结合良好的镀层。

易切削钢一般含铅 0.15% ~ 0.35%(质量),由于铅分布于金属表面,在切削时起润滑作用,因而采用常规的前处理工艺不能去除铅,因为铅不能溶解在硫酸和盐酸中。必须选择适合含铅基材的专用化学镀镍工艺。下面是适合含铅钢、含铅黄铜化学镀镍的工艺。

①弱碱性浸泡除油(77 ~ 88℃, 5min)。

②清洗。

③弱碱性电解除油(阴极或周期反向, $66 \sim 82^{\circ}\text{C}$, $1 \sim 3 \text{ A}/\text{dm}^2$, 2 min)。

④清洗。

⑤清洗。

⑥在 10% 氟硼酸, $15 \sim 30 \text{ g}/\text{L}$ 氨基磺酸或 $60 \text{ g}/\text{L}$ 柠檬酸中处理 $30 \sim 60 \text{ s}$ (许多含铅钢经此处理后活性很强, 极易产生浮锈, 应尽快清洗)。

⑦清洗。

⑧清洗。

⑨预镀镍 氨基磺酸镍或 Woods 或 Watts 预镀镍(可任选)($2 \sim 3 \text{ A}/\text{dm}^2$, $2 \sim 5 \text{ min}$)。

⑩清洗。

⑪清洗。

⑫在 0.25% ~ 0.5% 体积比氨水中浸 $10 \sim 30 \text{ s}$ 。

⑬化学镀镍。

上述工艺也用于含铅黄铜, 须改变的是第 1 步和第 3 步采用低碱度除油液, 适当减小电解除油的电流密度和处理时间。第 6 步酸浸蚀要注意去除含铅黄铜表面的变色膜。

第八节 铜和铜合金化学镀镍

一般来说铜和铜合金化学镀镍并不难, 它既无难以去除的氧化膜, 在酸碱介质中又比较稳定, 但是铜和铜合金还是有其特有的性质需要在预处理和化学镀镍时引起注意。

铜和铜合金在次亚磷酸盐做还原剂的化学镀镍溶液中无自催化特性, 因此必须采取相应的措施使表面具有催化活性。主要有以下一些方法。

①基底表面预镀镍, 可以选用氨基磺酸盐、瓦茨(Watts)或伍兹(Woods)预镀镍的方法。

②化学镀镍溶液中用直流电源引镀或将工件表面与钢或铝丝接触引镀。这是通过改变表面的电位, 使在表面起镀。

③镀液中添加二甲胺硼烷使形成化学镀镍-硼镀层而起镀。

④用氯化把溶液催化活化铜合金表面。

此外, 铜和铜合金除油时要求低碱度, 低电流密度。纯铜用阳极电解除油。

下面是一些典型的铜合金化学镀镍工艺。

①中等碱性浸泡除油($77 \sim 88^{\circ}\text{C}$, 5min)。

②清洗。

③中等碱性电解除油(阳极或周期反向 , 阳极处理时取出零件 $66 \sim 81^{\circ}\text{C}$, $1 \sim 3\text{A}/\text{dm}^2$, 1min)。

④清洗。

⑤清洗。

⑥ $5\% \sim 15\%$ 硫酸或酸盐(25°C , $30 \sim 60\text{s}$)。

⑦清洗。

⑧清洗。

⑨活化零件表面(按前述 4 种方法之一)。

⑩清洗。

⑪清洗。

⑫化学镀镍。

黄铜化学镀镍预处理除油的碱度要求更低 , 其余步骤都一样。

第九节 其他金属基体化学镀镍

前面已经针对各种不同特性的基体 , 通过针对性的前处理工艺获得可以化学镀镍的催化活性表面 , 详细介绍了这些工艺的具体细节。希望这些内容对读者探索难镀基体的化学镀镍有所启迪和帮助 , 为了涵盖尽可能多的金属基体 , 下面再简要介绍钨、钼、锆、铀等金属基体化学镀镍的工艺。

一、钨的化学镀镍

钨是一种具有钢灰色光泽的金属 , 它有很高的熔点(3380°C)和很高的密度($19.3\text{g}/\text{cm}^3$) , 主要用作白炽灯的灯丝 , 电子工业中的耐高温触点 , 还用作催化剂和耐高温钢的合金元素。钨的化学镀镍可以采用如下工艺。

①除油、脱脂。

②在 $10\% \sim 20\%$ NaOH 溶液中阳极处理 , 温度 71°C , 电流密度 $20\text{A}/\text{dm}^2$, 或在 10%

HCl 溶液中阳极处理 温度 38°C ,电流密度 $5 \sim 6\text{A}/\text{dm}^2$ 。

③在 $25\% \sim 50\%$ HCl 溶液中活化 ,使用 $1 \sim 5\text{V}$ 交流电。

④Woods 预镀镍。

⑤化学镀镍。

二、钼的化学镀镍

钼是一种灰色的金属 ,也有很高的熔点(2260°C) ,能耐盐酸和氢氟酸等强酸和苛性钠等强碱的腐蚀。

钼主要用作高强度钢的合金元素和固体润滑剂。但也用作非常特殊的飞机和导弹零件。钼可用如下工艺化学镀镍。

①表面研磨或喷砂处理。

② 980°C 下零件在还原性气氛的炉子中除气 2h。

③碱性除油。

④阳极浸蚀 在 50% 体积 H_2SO_4 (96%)和 50% 体积 H_3PO_4 (85%)溶液中阳极浸蚀 $2 \sim 3\text{min}$, 71°C ,电流密度 $5 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$]

⑤镀铬($405\text{g}/\text{L}$ 铬酸和 $3.75\text{g}/\text{L}$ 硫酸盐 ,温度 82°C ,电流密度 $20\text{A}/\text{dm}^2$)。

⑥浸蚀(50% 盐酸)。

⑦标准 Woods 预镀镍活化。

⑧化学镀镍。

当然每步之间需作相应的清洗。

三、锆的化学镀镍

锆具有灰白色金属光泽 ,又有非常好的耐腐蚀特性 ,不受浓盐酸、硫酸或硝酸的腐蚀。

由于锆有优良的耐腐蚀性以及耐热性以及低的核反应有效截面 ,被用作核反应堆中的重要结构材料。

然而锆上施镀镀层比较困难 ,需要非常仔细。

锆在化学镀镍之前须经如下工艺处理。

①除氧化皮。

②在热的碱性除油剂中浸泡除油或电解除油。

③清洗。

④在表 13-10-15 的溶液中化学抛光。

表 13-10-15 锆的化学抛光工艺

组分及工艺参数	含量及工艺条件	组分及工艺参数	含量及工艺条件
氟化氢铵 (g/L)	100	操作温度/℃	38
硝酸/%	40	时间/s	90
H ₂ SiF ₆ (48%)/%	20		

⑤清洗。

⑥浸蚀 工艺见表 13-10-16。

表 13-10-16 锆的浸蚀工艺

组分及工艺参数	含量及工艺条件	组分及工艺参数	含量及工艺条件
氟化铵 (NH ₄ F)(g/L)	26	操作温度/℃	38
氢氟酸 (HF)(ml/L)	31	时间/min	3

⑦清洗。

⑧预镀(在含 15g/L 醋酸钠的 Watts 型电镀液中电镀镍, pH = 4.0, 电流密度 2 ~ 4A/dm², 温度 60℃)。

⑨应在 700℃在真空中热处理至少 30min。

然后锆像其他零件一样化学镀镍。

四、铀的化学镀镍

铀用在原子弹和氢弹中以及用作核反应堆的燃料。此外在医药上也有应用。这一基体电镀和化学镀是极少的。但对一些特殊用途,需要在铀上面镀金属。

推荐如下的镀前处理工艺。

①机械法去除氧化皮。

②在缓和的电解除油液中电解除油。

③清洗。

④在浓硝酸中浸泡去除氧化皮(71℃, 60s)。

⑤在 38℃温水中清洗。

⑥清洗。

⑦阳极浸蚀(50% H₃PO₄ 和 2% HCl, 71℃, 电流密度 5A/dm²)。

⑧清洗。

- ⑨再次在浓硝酸中浸泡去除氧化皮(71℃, 60s)。
- ⑩清洗。
- ⑪清洗。
- ⑫在 Watts 电镀液中电镀镍加 0.5g/L 糖精和少量十二烷基硫酸钠。
- ⑬按其他镀镍零件方法处理。

第十四篇

热浸镀新工艺、新技术

第一章 概 论

第一节 热浸镀层的应用

热浸镀简称热镀,是将经过适当前处理的钢铁工件浸入熔点较低的熔融金属或合金中,铁与熔融金属发生反应和扩散形成合金层,当工件从熔融金属液提出后,在表面形成一层金属镀层。被镀材料一般为钢和铸铁,热镀层金属有锌、铝、锡、铅及锌铝合金。热浸镀层的应用参见表 14-1-1。

表 14-1-1 热镀层的应用

镀层材料	熔点(℃)	特点及应用
锌	420	热镀锌是价廉而耐蚀性良好的镀层,对钢基体具有牺牲性保护作用,大量用于钢材防大气腐蚀
铝	657	镀铝层具有优异的抗大气(尤其是工业大气和海洋大气)腐蚀性能,还具有良好的耐热性
锡	232	是最早出现的热镀层,早期热镀锡板用于食品包装。由于锡资源短缺,热镀锡已很少采用
铅	327	铅的化学稳定性好,很适于作钢材的保护镀层,铅液中需添加一定量的锡或锑,才能形成镀层
锌铝合金		热镀锌铝合金镀层的耐蚀性远优于单一的镀锌层,已商品化的有 55% Al-Zn 合金镀层和 Zn-5% Al-Re 合金镀层

热浸镀镀层的成分存在过渡,靠近工件的内层,成分接近工件,镀层表面的成分含镀

层金属最多。内外层之间的中间层是合金层。合金层较脆,其厚度应控制。

第二节 热浸镀工艺

热浸镀工艺可分为溶剂法和氢还原法两大类,如表 14-1-2 所示。

表 14-1-2 热浸镀工艺

方 法	工 艺 过 程
溶剂法(多用于钢丝及钢制零部件)	工件在浸入熔融金属前,先经熔剂处理,在已净化的工件表面形成一层熔剂层,可除去酸洗后又氧化生成的少量氧化皮和表面残留的铁盐。在浸入熔融的金属后,熔剂层受热挥发分解,露出活化的新鲜金属表面,发生反应和扩散而形成镀层
氢还原法(多用于钢带连续热镀)	连续热镀,生产效率高。典型工艺称为森吉米尔法。钢带通过用煤气或天然气直接加热的微氧化炉,火焰烧掉钢带表面的油污和乳化液,使钢带表面形成氧化膜,然后进入通有氢和氮混合保护气的还原炉被还原,并完成再结晶退火,接着在保护气氛下冷却到适当温度后进入镀锅热镀。现在该法已有很大改进

第二章 热镀锌工艺

第一节 热镀锌工艺流程

热镀锌的钢铁零部件广泛用于水暖、电气、电力、电讯、建筑器材与日用五金。热镀锌时镀锌层的形成过程为：铁基体与熔锌反应，铁被溶解，形成锌在 α 铁中的固溶体，由于相互扩散，在工件表面生成铁锌合金化合物。然后在工件离开锌锅时，带出纯的熔融锌覆盖在合金层上，形成纯锌层。其工艺流程为：表面清理→酸洗→中和→熔剂处理→热镀→钝化。

一、表面清理

铸钢、可锻铸铁、球铁或灰铁铸件，表面有型砂黏结层和氧化层，需用机械方法进行表面清理，采用的方法有滚筒法、喷丸法等。

（一）滚筒法

把工件放入六方或八方形的滚筒中，放入一些砂石、铁丸或钢珠作为磨料，滚筒以 $40\text{r}/\text{min} \sim 60\text{r}/\text{min}$ 的转速滚动，利用工件与工件、工件与磨料间的相互碰撞与摩擦达到表面清理的目的。如加入一些碱液或稀硫酸和乳化剂能提高清理效率。该法只适用于形状简单的小件，处理时间较长（ $> 2\text{h}$ ），低凹处和内也很难清理干净。

（二）喷丸法

喷丸和抛丸机清理效率高，铸钢和可锻铸铁清理 $30\text{min} \sim 40\text{min}$ ，灰铸铁清理 40min

~ 60min 可获得洁净表面。喷丸机采用吸入式喷抛形式,压缩空气压力为 0.5MPa ~ 0.6MPa,石英砂直径为 1mm ~ 3mm,或用 0.2mm ~ 0.5mm 直径的铁丸。

二、除油

可采用碱洗除油方法,碱液组成与工艺如下:

氢氧化钠(NaOH)(g/L)	30 ~ 50
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)(g/L)	20 ~ 30
磷酸钠(Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O)(g/L)	50 ~ 70
硅酸钠(Na ₂ SiO ₃)(g/L)	10 ~ 15
温度(°C)	80 ~ 100
时间(min)	20 ~ 40(以除净为准)

三、酸洗

用酸洗清除机加工件表面的氧化皮,常用如下两种方法。

(一) 硫酸酸洗

所用酸洗液硫酸浓度为 10% ~ 20%, 50°C ~ 80°C, 3min ~ 15min。酸洗液中可加入少量缓蚀剂,如若丁 0.3g/L ~ 0.5g/L。酸洗过程中会产生硫酸亚铁(FeSO₄)杂质,当其超过 200g/L 时,酸洗除锈能力大大减退,必须对酸洗液进行处理或更换新液。

(二) 盐酸酸洗

所用酸洗液盐酸浓度约 20%, 20°C ~ 40°C, 3min ~ 20min。盐酸除鳞锈能力强,不易侵蚀钢基体,但酸洗时气味大,腐蚀性强。当酸洗液中 FeCl₂ 含量超过 25% ~ 30%, 需进行处理或更换新液。当酸洗液中含有小于 16% 的铁盐时可增加酸洗液的活性,因此更换酸洗液时,可采用 50% 沉淀除渣后的旧酸加 50% 新酸的方法。

铸件可采用下面的酸洗液与工艺条件:

硫酸(H ₂ SO ₄ 98%)	75%
氢氟酸(HF 40%)	25%
温度	常温
时间(min)	10 ~ 15

酸洗后要用清水冲洗。

四、中和

酸洗后的零部件表面往往带有残渣和灰泥,要通过碱洗中和,可采用两种溶液,如表

14-2-1 所示。碱洗中和后,要用 70℃ ~ 90℃ 热水或流动清水冲洗干净。

表 14-2-1 碱洗中和液及操作条件

溶液 1		溶液 2	
碳酸钠(NaCO ₃)(%)	0.5 ~ 1	氢氧化钠(NaOH)(g/L)	100 ~ 200
温度(°C)	90 ~ 100	温度(°C)	80
时间(s)	20 ~ 40	时间(min)	30 ~ 60

五、熔剂处理

熔剂处理分为湿法和干法两种。

(一)湿法

净化过的工件在热浸镀前浸入熔剂中进行处理,然后再浸入熔融金属中热镀。采用的熔剂是氯化铵,或者氯化铵与氧化锌的混合物。其组成为:ZnCl₂·2NH₄Cl(55.7% ZnCl₂,44.3% NH₄Cl),ZnCl₂·3NH₄Cl(46.3% ZnCl₂,53.7% NH₄Cl),可加入 1% ~ 6% 的甘油,加热温度 300℃ ~ 340℃。该法得到的镀层附着力较差,已逐渐淘汰。

(二)干法

将净化过的工件先浸入浓的熔剂水溶液中,经烘干后,表面附着一层干熔剂层,然后进行热镀。所用熔剂为氯化铵和氯化锌组成的复合熔剂,如表 14-2-2 所示,熔剂处理后在 180℃ ~ 230℃ 烘箱中烘 10min ~ 30min,烘干水分。一般熔剂中 NH₄Cl 比例愈大,污染愈大。

表 14-2-2 氯化铵和氯化锌组成的复合熔剂的组成和工艺条件

1	2	3
20% 的氯化锌铵水溶液(氯化锌:氯化铵为 1:3 ~ 4 或 4:6)50℃ ~ 60℃ 浸 5min ~ 10min	ZnCl ₂ 600g/L ~ 650g/L NH ₄ Cl 80g/L ~ 120g/L 70℃ ~ 80℃ 浸 1min ~ 2min	ZnCl ₂ 2.5% ~ 3.5% NH ₄ Cl 18% ~ 25% 55℃ ~ 65℃ 浸 1min ~ 2min

六、热浸镀

镀锌时镀液温度控制在 450℃ ~ 470℃,时间 2min ~ 5min。所用锌锭含锌量在 99.5% 以上(4 号锌)。

工件在送入和从锌锅中取出时,要先刮净锌液表面的锌灰,以免锌灰黏附在镀锌件

表面,影响质量。镀锌件从锌锅中取出后要用振动等方法立即清除镀层上多余的锌。以免产生锌的结瘤。

工件从锌锅中取出的速度决定了留在工件上非合金镀层的厚度,取出速度应比锌在工件上自由流动速度慢些,以得到均匀的非合金锌层。

为使镀层光亮,须把工件趁热浸入 1.0% 氯化铵水溶液中 $1s \sim 5s$ 进行曝光处理,曝光后的工件立即在流动清水中冷却。

七、钝化处理

钝化处理的目的是提高制品的耐蚀性,常用的钝化有低铬型与高铬型两类,见表 14-2-3,铬酐钝化效果好,但易污染且会致癌,目前大多选择低铬或无铬钝化。钝化处理后,需用 50°C 以下的水漂洗干净,并在 60°C 以下进行干燥。

表 14-2-3 镀锌层钝化工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	低 铬 型			高 铬 型		
	1	2	3	1	2	3
铬酐(CrO_3)	1	5			250~300	180~185
硫酸(H_2SO_4 , 98%)		1	1	12~20	15~20	
重铬酸钠($\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)			4~6	100~200		
硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)						6~10
硝酸(HNO_3 , $d=1.4$)					30~40	2.5~4
温度($^{\circ}\text{C}$)	70~80	20~30	20~30	25~35	20~35	20~30
时间(s)	2~5	20~30	10~30	5~10	10~20	10~20

第二节 影响镀锌层质量的因素

一、工艺因素

(一) 镀液温度

当锌液温度在 $430^{\circ}\text{C} \sim 490^{\circ}\text{C}$ 范围时,工件表面生成的铁锌合金致密而且连续,但由于锌液对铁的溶解缓慢,故镀锌速度较慢。

当锌液温度在 $490^{\circ}\text{C} \sim 530^{\circ}\text{C}$ 时, 锌液对铁的溶解速度最快, 铁损最大, 形成的铁锌合金疏松, 镀层结合不良, 极易脱落。

当锌液温度在 $530^{\circ}\text{C} \sim 580^{\circ}\text{C}$ 范围时, 铁损量降低, 生成的铁锌合金层致密且牢固, 而且锌液流动性较好, 镀锌速度较快。

根据温度的影响, 可选的镀锌温度在 $430^{\circ}\text{C} \sim 490^{\circ}\text{C}$ 和 $540^{\circ}\text{C} \sim 580^{\circ}\text{C}$ 两个范围。其共同特点是形成的铁锌合金层致密且牢固, 不同点在于高温时锌液流动性较好, 镀锌速度快, 这时的镀层是由厚合金层加薄的纯锌层组成。由于厚合金层外表面粗糙, 故镀层外表亦粗糙。另一方面, 高温镀锌升温过程中经过了锌液对铁的恶性溶解温度, 铁损大, 极大地缩短了锌锅的寿命。因而合适的镀锌温度应选择在 $450^{\circ}\text{C} \sim 470^{\circ}\text{C}$ 范围。

(二) 浸镀时间

在常用浸镀温度时, 浸镀时间越长镀层越厚, 但过分延长镀锌时间会使锌层变脆, 影响镀层质量。

(三) 工件提出速度

工件提出速度不影响合金层厚度, 只影响外层纯锌层厚度。一般提出速度愈快纯锌层愈厚, 但速度太快, 锌层外观不良。

二、工件化学成分

工件碳含量愈高, 铁与锌反应愈剧烈, 所得合金层愈厚, 镀锌层变脆, 塑性下降。硅含量在 $0.03\% \sim 0.12\%$, 形成的合金层疏松, 厚度大; 含硅量在 $0.12\% \sim 0.25\%$, 形成的合金层致密, 厚度正常; 硅含量 $> 0.25\%$, 合金层厚度增大, 附着力差。

三、镀锌液成分的影响

(一) 铝

含铝 $0.01\% \sim 0.02\%$, 可使镀锌层光亮; 含铝 $0.1\% \sim 0.15\%$, 能抑制铁锌反应, 降低合金层厚度; 含铝量达 3% 时, 镀锌层耐蚀性明显提高, 铝含量达 5% 时, 耐蚀性更好, $\text{Zn} - 5\% \text{Al} - \text{Re}$ 镀层的耐蚀性远优于镀锌层。

(二) 铅

铅能改善锌液对钢的浸润性, 提高镀层附着性; 铅降低锌的熔点、黏度, 延长工件表面锌液凝固的时间, 形成大锌花。

第三章 热镀铝工艺

第一节 钢件热镀铝工艺

热镀铝所形成的镀铝层由两部分构成,靠近基体的铁铝合金层及外部的纯铝层。钢件热镀铝的工艺流程为:除油→酸洗→活化→助镀处理→热镀铝。

一、除油

除油常用碱洗液,溶液组成与工艺条件见表 14-3-1,碱洗后需用热水漂洗以除去表面的残留碱液。

表 14-3-1 碱洗工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺规范	1	2
氢氧化钠(NaOH)	30~50	30~50
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	20~60	20~30
磷酸钠(Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O)	20~30	40~60
硅酸钠(Na ₂ SiO ₃)	5~10	5~10
OP-乳化剂	1~2	1~3
温度(℃)	80~90	80~90

二、酸洗

酸洗可采用热镀锌所用硫酸或盐酸的酸洗方法,也可采用表 14-3-2 的酸洗液。

硫酸价廉,但需加热,故耗能多,并且生成的硫酸铁盐难于洗掉,近年多采用盐酸酸洗。除去氧化皮后,工件放入流动水中漂洗。

表 14-3-2 酸洗工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	氧化皮不厚的锻件	一般锻钢及冲压件		
		1	2	3
硫酸(H_2SO_4 , $d = 1.84$)	80 ~ 150	200 ~ 250		
盐酸(HCl , $d = 1.0$)			150 ~ 200	浓盐酸
硫脲	2 ~ 3	2 ~ 3		
乌洛托品			1 ~ 3	
温度($^{\circ}C$)	50 ~ 60	50 ~ 60	25 ~ 35	15 ~ 30

三、活化

镀铝前将工件放在 3% ~ 5% HCl 中,在室温下浸渍 5min ~ 10min,使表面活化,然后水洗,水洗后在 300 $^{\circ}C$ ~ 400 $^{\circ}C$ 下烘干。

四、助镀处理

钢件镀铝的助镀处理常采用表面钝化法和熔剂处理法。

(一)表面钝化法

将净化的钢件浸入钝化液中,在工件表面形成一层致密的 Fe_3O_4 薄膜。此膜有一定的活性,浸入铝液中迅速被铝还原,露出活性铁表面与铝反应,形成铁-铝合金层而镀上铝。

钝化处理可以采用铬酸溶液,浓度为 30g/L,在常温下钝化数分钟,用水洗净残液,经 300 $^{\circ}C$ ~ 400 $^{\circ}C$ 烘干后即可热镀。

(二)熔剂处理法

此法是将净化钢的表面粘附一层含有氯化物的熔盐层,在浸铝时此熔盐层可增强钢表面的活化作用,提高铝对钢表面的浸润作用。熔剂法根据熔剂所处位置分为一浴法和二浴法。

一浴法将熔剂覆盖在液态铝表面,当工件穿过此熔剂层时,表面覆盖上熔剂,浸入铝液后,熔剂上浮,使钢露出活性表面与铝反应。二浴法是将熔剂单独置于一个加热锅中,工件先浸粘一层熔融的熔剂,然后进入铝锅中热镀。表 14-3-3 是常用熔剂组成。

表 14-3-3 热镀层常用熔剂

一 浴 法		二 浴 法	
组分	用量, %(重量)	组分	用量, %(重量)
NaCl	35	NaCl	14 ~ 16
Na ₃ AlF ₆	10	KCl	15 ~ 20
KCl	35	NaClO ₃	25 ~ 20
ZnCl ₂	20	KClO ₃	25 ~ 20
		Na ₃ AlF ₆	15 ~ 20
		SiO ₂	6 ~ 4
		AlF ₃	45 ~ 60
		SiO ₂	55 ~ 40
NaCl	39	NaCl	25 ~ 43
KCl	51	KCl	54.5 ~ 37
Na ₃ AlF ₆	10	Na ₃ AlF ₆	20 ~ 8
		AlF ₃	0.5 ~ 12
NaCl	35	NaCl	6
KCl	47	KCl	9.5
Na ₃ AlF ₆	12	ZnCl ₂	31
AlF ₃	6	NH ₄ Cl	6
		NaF	19
		KF	19
		BaF ₂	9.5
NaCl	35	NaCl	40
KCl	35	KCl	40
Na ₃ AlF ₆	12	Na ₃ AlF ₆	10
AlF ₃	12	AlF ₃	10
LiF	6	LiCl	14.3
		NaCl	28.5
		ZnCl ₂	57.2
NaCl	35 ~ 45	NaCl	20
Na ₂ B ₂ O ₇	33 ~ 7	BaCl ₂	70
LiCl ₂	5 ~ 10	NaF	10
NaF	25 ~ 35	NaCl	20
SiO ₂	2 ~ 3	Na ₃ AlF ₆	10
		CaBr ₂	70
KCl	60 ~ 36	NaCl	20
Na ₂ SiF ₆	23 ~ 37	AlF ₃	10
AlF ₃	17 ~ 27	KCl	70
		NaCl	20
		AlF ₃	10
		BaBr ₂	70

五、热镀铝

铝锅温度 $710 \pm 20^\circ\text{C}$,工件浸镀 $5\text{min} \sim 20\text{min}$ 。采用钝化法或二浴法时 ,镀铝锅表面需覆盖 $\text{KCl}:\text{NaCl} = 1:1$ 的熔盐防止铝液氧化。工件进入和提出铝锅时 ,需扒开熔盐覆盖层。工件出铝锅后 ,应立即采取振动或气吹等方法去除表面多余铝液 ,然后冷却至室温 ,应注意避免高温时的急冷。

六、后处理

工件从铝锅取出后水淬可以除去铝层表面黏附的盐膜。为提高耐蚀性也可进行钝化处理。

第二节 影响热镀铝镀层的因素

一、工艺参数的影响

(一) 铝液温度和浸镀时间

合金层的厚度随镀铝温度的升高和浸镀时间的延长而增大。浸镀时间还与工件厚度有关 ,对于碳钢工件 ,不同厚度的浸镀时间如表 14-3-4 所示。

表 14-3-4 热浸镀铝时间

工件厚度(mm)	1.0~1.5	1.5~2.5	2.5~4.0	4.0~6.0	>6.0
热浸铝时间(min)	0.5~1	1~2	2~3	3~4	4~5

(二) 提升速度

工件从镀铝锅中的提出速度对合金层无大的影响 ,主要影响镀层表面纯铝层的厚度。纯铝层的厚度还与铝液的黏度有关。铝液黏度愈大 ,提升速度愈高 ,则表面层愈厚 ,提升速度的影响远大于黏度的影响。

二、工件成分的影响

合金层厚度随镍、铬含量增加而增加 ,随铝含量增加而减小。碳含量增加 ,有利于合

金层结构均匀化。

三、镀液成分的影响

镀液成分对镀铝的影响如表 14-3-5 所示。

表 14-3-5 镀液成分对镀铝的影响

成分	产生的影响
硅	硅提高镀层的耐热性。能提高铝液的流动性,从而降低镀铝温度。硅有阻止合金层长大的作用,使合金层厚度明显下降
铜	镀铝液中添加 2% ~ 5% 的铜能较大幅度降低合金层厚度,但含铜量大于 3% 时,会引起耐蚀性下降
锌	锌能降低镀铝温度,缩短浸镀时间。锌可提高镀层的附着力和表面光泽
铁	镀铝液中含铁量大于 2% 时,增加铝液的黏度,使镀层厚度增加,但使镀铝层外观变暗,镀铝层粗糙,铝液中的铁含量不宜超过 2.5% ~ 3%

第四章 热镀锌铝合金技术

第一节 概 述

这些年来,已经商品化并投入大量生产的两种 Zn-Al 合金镀层钢板是 55% Al-Zn 镀层钢板和 Zn-5% Al-RE 镀层钢板。前者为美国 Bethlehem 钢铁公司于 1962 年研究,1972 年开始生产的,其商品名为 Galvalume。目前已在世界许多国家生产。后者为国际铅锌协会组织(ILZRO)中比利时金属研究中心(CRM)研究开发,于 20 世纪 80 年代初于法国 Ziegler 投产,其商品为 Galfan。目前正在许多国家推广。

第二节 Zn-Al 合金镀层成分及镀层结构

一、Zn-Al 二元系状态图

Zn-Al 二元系状态图如图 14-4-1 所示。

由此状态图看出,Zn-Al 合金在室温下的平衡结构是由 α -Al 和 β -Zn 构成的双相结构; α -Al 相具有广阔的温度区域,其铝含量的浓度范围在 30%~100%。在 β -Zn 相中,铝的浓度范围很小。锌在 α -Al 相中的浓度,在 273℃时达 30%,在室温下降低到

5%。在铝含量达 28% 时,发生包晶反应而形成 γ 相。当冷却时,在 22% Al 处发生共析反应。 $Zn-Al$ 合金的最低共晶点为 $382^{\circ}C$,其共晶组成的铝含量为 5%。

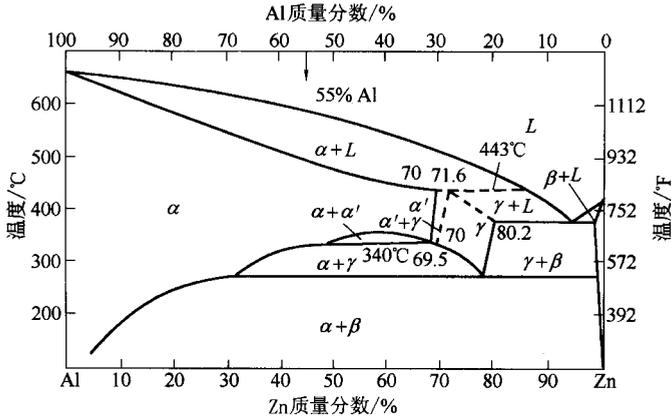


图 14-4-1 Zn-Al 二元系状态图

在 $Zn-Al$ 二元系中,不形成金属间化合物,也不发生有序转变。但在实际钢材热镀 $Zn-Al$ 合金时,钢基体与熔融的 $Zn-Al$ 合金界面上会形成较厚的 $Fe-Al-Zn$ 三元金属间化合物相层。

二、镀层成分及第三组分

早在 1962 年,Bethlehem 钢铁公司曾对铝含量从 1% ~ 70% 的各种组成 $Zn-Al$ 合金镀层,在各种大气条件下,进行了为期 5 年的大气曝晒试验。结果表明,在铝含量为 4% ~ 10% 范围内的 $Zn-Al$ 合金镀层具有较高的耐蚀性,铝含量在 15% ~ 25% 时,其耐蚀性下降。以后,随铝含量的提高,其耐蚀性又逐渐增大,直到 70% 以上。图 14-4-2 示出 $Zn-Al$ 合金镀层在不同大气条件下的耐蚀性比较。

另外,根据各种成分 $Zn-Al$ 合金镀层钢板切边部位的腐蚀状况,确定铝含量在 55% 时具有好的电化学保护作用。高于此数量的 $Zn-Al$ 合金镀层,其镀层钢板切边部位产生锈蚀,而无锌的牺牲性保护作用。从而确定 55% Al 的 $Zn-Al$ 合金镀层成分。

其后,国际铅锌协会组织根据此试验结果,又确定 4% ~ 6% Al 的 $Zn-Al$ 合金镀层。

对于 55% Al-Zn 镀层,由于熔融的 55% Al-Zn 合金与熔融的纯铝相似,能与钢基体发生强烈反应而形成很厚的 $Fe-Al$ 合金层,致使镀层钢板的加工性大大降低。为降低其合金层厚度,而在其中添加了一定量的硅。最终试验得出的理想组成为 55% Al-Zn-1.6% Si。

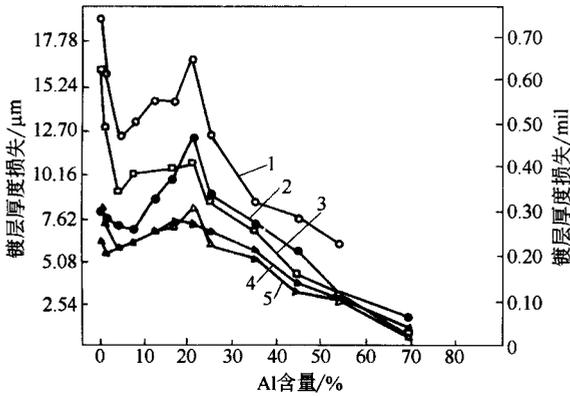


图 14-4-2 各种组成的 Zn-Al 合金镀层的耐蚀性

1—海洋大气(Kure 海滨, 距海岸 24m) 2—海洋大气(同前地区, 距海岸 240m);
 3—工业大气(Pa. Bethlehen 焦化厂) 4—农村大气(Pa. Soylofburg);
 5—工业大气(Bethlehen 研究所)

对于 Zn-5% Al 合金镀层, 由于此合金熔融后对钢基体的浸润性较差, 其镀层中往往含有未镀上的漏铁点。为解决此问题, 而在其中添加第三组分。研究表明, 在此熔融合金中添加少量稀土元素 La-Ce 混合物有明显效果(图 14-4-3)。

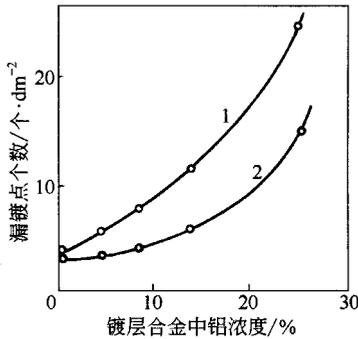


图 14-4-3 Zn-Al 合金添加稀土元素对其镀层漏镀点的影响

1—未加 2—添加稀土元素

显然, 在 Al-Zn 合金镀层中, 铝含量愈高, 其漏铁点愈多, 添加稀土的效果愈明显。

三、Zn-Al 镀层的显微结构

55% Al-Zn 镀层具有成核的枝晶状显微结构。它由 80%(体积) 的富铝枝晶臂和约 20%(体积) 的富锌枝晶间物质构成。这种多相的枝晶状显微结构会导致富锌的枝晶区

优先腐蚀,从而对镀层的其他组分和钢基体提供牺牲性保护作用。其细小的富铝枝晶臂相互间构成许多间隙,这些间隙内能将锌的腐蚀产物储存于其中。因此,由于 55% Al - Zn 镀层具有这种独特的腐蚀机制,而使此种镀层的耐蚀性比厚度相同的普通热镀锌层有很大提高。

Zn - 5% Al - RE 合金镀层具有典型的共晶组织的层状结构。经铬酸侵蚀的镀层截面的扫描电子显微镜观察表明,此种镀层的共晶组织呈明暗相间的层状结构,层间的距离约为 $0.6 \sim 1 \mu\text{m}$ 。其亮层与暗层的化学成分不同(表 14 - 4 - 1)。

表 14 - 4 - 1 Zn - 5% Al 镀层组织的化学组成

共晶体部位	化 学 组 成 %		
	Zn	Al	Fe
亮层	94.4	2.1	3.5
暗层	82.9	11.1	6.0

应当指出,此镀层在浸镀后的冷却速度对镀层的共晶结构有一定影响。浸镀后立即浸于水中快速冷却时,所得镀层虽然与上述空冷时的层状结构相同,但亮层与暗层的间距大大缩小,接近 $0.1 \mu\text{m}$ 。同时,镀层的硬度也有提高,达到 127HV_N。另外,镀层的耐蚀性也有较大提高。

第三节 55% Al - Zn 合金镀层钢板

一、55% Al - Zn 合金镀层钢板的生产

55% Al - Zn 合金镀层钢板的生产工艺和过程与钢带连续热镀锌相似,一般采用改进的 Sendzimir 法或美钢联法热镀锌生产线生产。

镀层成分为 55% Al - 43.4% Zn - 1.6% Si, 镀液温度在 $590 \sim 610^\circ\text{C}$ 。锅体为感应加热的陶瓷锅。为保持镀液成分均匀,在装入镀锅之前,先在小型铁锅中预熔化合金锭,然后再倒入镀锅中。

镀层重量由气刀控制。标准中规定的镀层重量有多种,可根据用途不同,进行选择。55% Al - Zn 镀层合金的密度仅为 3.69g/cm^3 ,在镀层重量相同的情况下,它的厚度是镀锌层厚度的 2 倍。

钢带浸镀后并经气刀擦拭后,需进行强行的快速冷却。钢带从 600°C 降到 370°C 的冷却速度应大于 $11^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 以达到最高的耐蚀性。因为快速冷却可使此种镀层形成以 α -Al 相为主体的含有少量树枝晶富锌相的镀层结构。

近年来,将此种镀层配方用于钢管和钢结构件上也取得了成功。对于钢管或钢结构件由于形状复杂,只能采用熔剂法工艺。采用的熔剂由 LiCl 、 KCl 、 KF 和 ZnCl_2 构成。此熔剂的熔点约为 450°C , 热镀温度为 $620 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 。将此镀层热镀于 $\phi 10 \sim \phi 16\text{mm}$ 的钢管上,用以取代镀锌管,可大大提高其耐热水的腐蚀性,并可避免铅的污染。

在热镀结构件方面,有报道采用钝化法将此镀层用于高速公路护栏。

二、55% Al-Zn 合金镀层钢板的性能与用途

(一) 耐蚀性

55% Al-Zn 镀层钢板具有比传统热镀锌钢板优异的耐大气、土壤及水介质的耐蚀性。它与镀锌板及镀铝板长期大气曝晒试验结果分别示于图 14-4-4 ~ 图 14-4-7 和表 14-4-2。

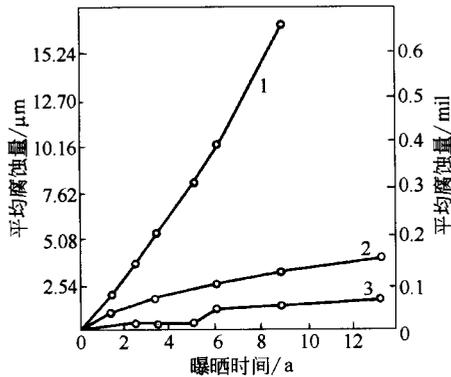


图 14-4-4 三种镀层钢板在工业地区

(Bethlehem, Pa.)

13 年大气曝晒试验结果对比

1—镀锌钢板(20 μm) 2—55% Al-Zn 镀层钢板(20 μm) 3—镀铝钢板(50 μm)

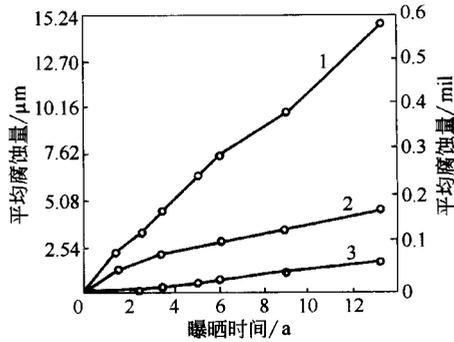


图 14-4-5 三种镀层钢板在农村地区(Soylorsburg Pa.)
13 年大气曝晒试验结果对比
(图中符号含义同图 14-4-4)

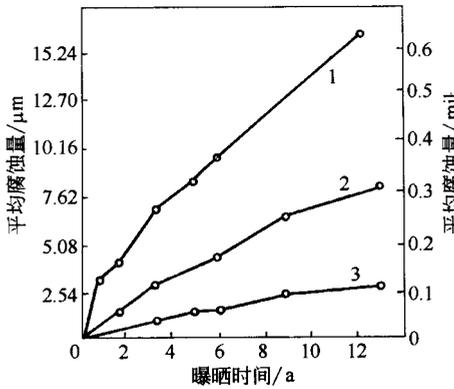


图 14-4-6 三种镀层钢板在海滨地区(Kure 海滨, 240m)
13 年大气曝晒试验结果对比
(图中符号含义同图 14-4-4)

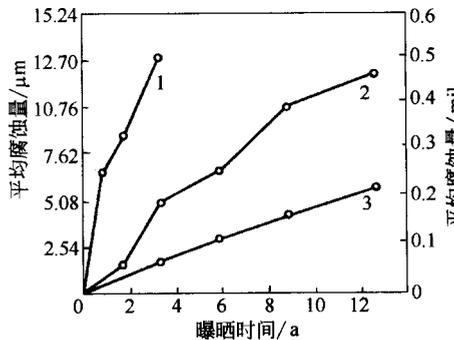


图 14-4-7 三种镀层钢板在海滨地区(Kure 海滨, 24m)的
13 年大气曝晒试验结果对比
(图中符号含义同图 14-4-4)

表 14-4-2 两种镀层钢板 13 年大气腐蚀失重比值

大气曝晒地区	55% Al-Zn 镀层/镀 Zn 层	大气曝晒地区	55% Al-Zn 镀层/镀 Zn 层
工业大气(Bethlehen ,Pa.)	6.2	海洋大气(Kure 海滨 ,24m)	4.2
农村大气(Soyloorsburg Pa.)	3.4	海洋大气(Kure 海滨 ,240m)	2.0

55% Al-Zn 镀层钢板与镀锌钢板在土壤中的腐蚀试验结果示于图 14-4-8。在水介质中及湿热试验中三种镀层钢板的腐蚀试验结果列于表 14-4-3。

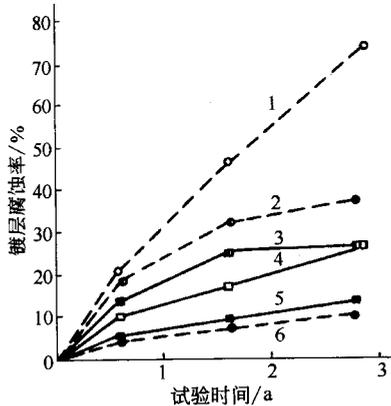


图 14-4-8 两种镀层钢板的土壤腐蚀试验结果对比

1、4—重腐蚀介质 2、3—中等腐蚀介质 5、6—轻腐蚀介质；

1、2、6—镀锌钢板 3、4、5—55% Al-Zn 镀层钢板

(以 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{MgSO}_4$ 水溶液调节土壤腐蚀性)

表 14-4-3 三种镀层钢板浸水及湿热试验结果对比

试验条件	试验材料	开始生锈时间/d
浸水 22h 后空气中干燥 2h	55% Al-Zn 镀层钢板	90
	镀锌钢板	64
	II 型镀铝钢板	5
湿热试验 22h 空气中干燥 2h	55% Al-Zn 镀层钢板	35
	镀锌钢板	5
	II 型镀铝钢板	5
连续浸水试验	55% Al-Zn 镀层钢板	114
	镀锌钢板	90
	II 型镀铝钢板	16

在潮湿环境下存放的锈蚀试验表明,无论是成卷的或切板的 55% Al-Zn 镀层钢板的耐蚀性均高于镀锌板。图 14-4-9 列出经铬酸盐钝化处理的两种镀层钢板存放时的

锈蚀状况对比。

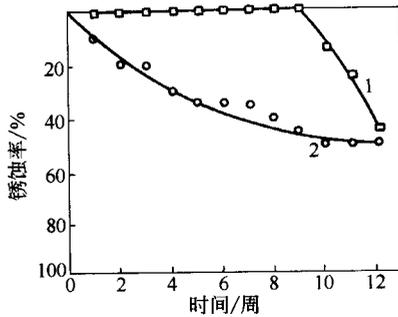


图 14-4-9 在潮湿仓库中存放时,两种镀层钢板锈蚀状况对比
1—55% Al-Zn 镀层钢板 2—镀锌钢板

此外,还对 55% Al-Zn 镀层钢板与镀锌钢板同时在汽车车体底部进行为期 2 年的挂片试验。其试验结果列于表 14-4-4。显然,55% Al-Zn 镀层钢板的耐蚀性远优于镀锌钢板。

近几年,Bethlehem 钢铁公司又对不同铝含量的 Zn-Al 合金镀层钢板在前述的四个地区 30 年的大气曝晒试验结果(图 14-4-10)及在建筑物上(作屋顶板)的实际使用情况进行考察与研究。

表 14-4-4 汽车底部挂片试验的腐蚀率/ $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$

试片编号	行车时间/月	行车距离/km	镀锌钢板(G90)	55% Al-Zn 镀层钢板	腐蚀率比值
A	26	29137	3.33	0.47	7.1
B	15	31472	1.56	0.42	3.7
C	21	12893	1.54	0.21	7.3
D	16	26410	1.40	0.68	2.1
E	24	38294	1.10	0.56	1.7
F	14	23189	1.90	0.24	7.9

结果表明,在苛刻海洋环境下,镀锌钢板开始生锈时间是在 4~5 年,而铝含量在 4.7%~7%的 Zn-Al 镀层开始锈蚀的时间稍长。但铝含量从 7%~35.1%的镀层呈下降趋势。而铝含量在 44.6%~69.6%的镀层在 15 年开始锈蚀。在其余三种大气环境下,铝含量在 44.6%~69.6%的镀层钢板从挂片至今(30 年以上)仍未锈蚀。

对 55% Al-Zn 镀层钢板腐蚀电位的测定结果(表 14-4-5)表明,在不同地区挂片 30 年后,镀层的腐蚀电位虽然比曝晒前的电位 E_{sc} (-1.00V)略有增大(-0.92~-0.95V),但仍比钢的电位小得多,这样就能继续对钢基体提供牺牲性保护。

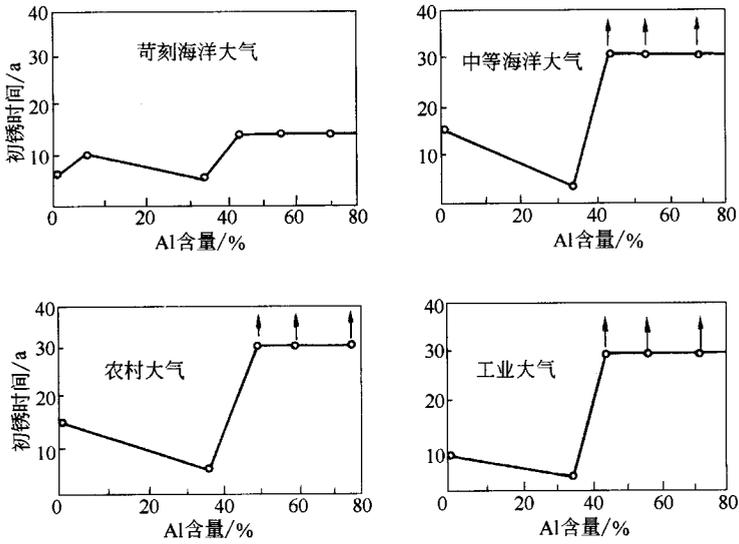


图 14-4-10 在四种大气条件下 Zn-Al 镀层板开始生锈的时间 (箭头所指表示未锈蚀,继续试验)

表 14-4-5 55% Al-Zn 镀层钢板 30 年曝晒后的腐蚀电位

大气曝晒条件	腐蚀电位 _{sc} /V	大气曝晒条件	腐蚀电位 _{sc} /V
曝晒前 55% Al-Zn 镀层钢板	-1.00	工业大气 30 年	-0.95
中等海洋大气 30 年	-0.92	钢基板(曝晒前)	-0.45
农村大气 30 年	-0.95	镀锌钢板(曝晒前)	-1.00

(二) 耐热性及对光和热的反射性

55% Al-Zn 镀层钢板在 350℃ 以下长期使用,其外观无变化。高于 350℃ 时,由于表层的扩散而变灰色,失去光泽。在 400℃ 下,其氧化增重与镀铝钢板相近。三种镀层钢板在 300℃ 和 400℃ 下的氧化增重曲线列于图 14-4-11。

55% Al-Zn 镀层还具有比镀铝层好的对光热的反射性(表 14-4-6)。

表 14-4-6 三种镀层钢板对光热反射率对比

光波类型	反射率/%		
	55% Al-Zn 镀层钢板	镀锌钢板	I 型镀铝钢板
可见光波长 0.45 ~ 0.80μm	65	47.6	—
红外光波长 2.4μm	88	—	76

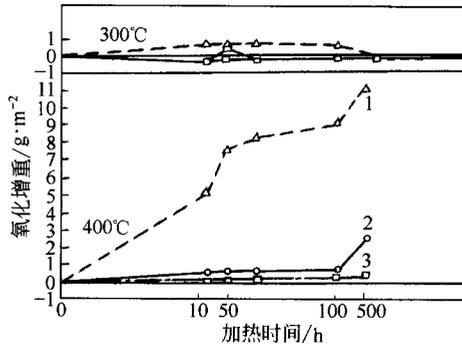


图 14-4-11 三种镀层钢板在 300℃和 400℃下的氧化增重曲线
1—镀锌钢板 2—55% Al-Zn 镀层钢板 3—镀铝钢板

(三)力学性能及焊接性

商品级与全硬级 55% Al-Zn 镀层钢板具有与镀锌钢板相接近的力学性能(表 14-4-7)。此外,由于其合金层厚度很薄,其加工性良好,可以滚压成形。但在成形时,应加润滑剂。

表 14-4-7 55% Al-Zn 镀层钢板的力学性能

品 种	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%	断面收缩率/%
商品级	345 ~ 450	260 ~ 345	24 ~ 35	50 ~ 60
全硬级	620	550	3 ~ 6	—

55% Al-Zn 镀层钢板有较好的焊接性,可用一般电阻焊和弧焊进行焊接。电阻焊接条件与镀锌钢板相同,点焊电极应修整,以保持焊头的外形和尺寸。

此外,55% Al-Zn 镀层钢板经铬酸盐钝化处理,还可进行良好的涂装。其涂装性优于镀锌钢板。实践证明,其表面的铬酸盐钝化膜与涂漆层的粘附性远比镀锌板好。

(四)55% Al-Zn 镀层钢板的用途

此种镀层钢板具有良好的耐蚀性(仅次于镀铝板)和一定的耐热性。其镀层外观呈美丽的小结晶花纹。与镀铝钢板相比,其生产过程简单,热镀温度低。其用途范围超过了镀锌钢板,可以部分地代替镀铝钢板。具体用途参考镀锌钢板。

第四节 Zn - 5% Al - RE 合金镀层钢板

一、Zn - 5% Al - RE 合金镀层钢板的生产

Zn - 5% Al - RE 合金镀层的原料合金锭按 ASTM B750—85 的规定炼制。应当指出的是合金锭中的 Pb、Sn、Cd 等杂质含量应严格控制在该标准规定含量以下(表 14 - 4 - 8)。

表 14 - 4 - 8 Zn - 5% Al - RE 合金锭的化学成分

元 素	含 量/%	元 素	含 量/%
铝	4.7 ~ 6.2	镉	< 0.005
钢和铈	0.03 ~ 0.10	锡	< 0.002
铁	< 0.075	其他稀土元素	< 0.02
硅	< 0.015	其他金属元素	< 0.04
铅	< 0.005	锌	余量

Zn - 5% Al - RE 合金镀层钢板的生产工艺与钢带连续热镀锌相同,可采用改进的 Sendzimir 法或美钢联法生产线。主要区别是其镀液温度稍低于锌液,为 430 ~ 460℃。在浸镀时,由于稀土金属容易氧化,锅中的稀土含量逐渐降低,尤其在锌液的上部。但由于在连续生产过程中,此合金锭不断补充于镀液中,可使锌液中稀土金属的浓度维持在一定的低水平(约 0.01% ~ 0.03%)。

钢带入锅温度控制在 450℃,经沉没辊转向出锅后经气刀擦拭,控制镀层厚度。然后,用冷风进行强制快速冷却。

Zn - 5% Al - RE 镀层用锅体可用感应加热陶瓷锅,也可用铸铁锅或不锈钢锅体,但不能用碳钢。用铸铁锅时,在铸铁中添加少量铬或钼,则更耐蚀。按 CRM 的研究结果,锅中的结构件可采用特殊不锈钢(表 14 - 4 - 9)。由它制做的沉没辊运转一年的厚度损失仅为 0.3 ~ 0.4mm。

采用不锈钢作锅体时,应用奥氏体的,不用铁素体的。操作时,锅的温度不能过高。超过 500℃时,其腐蚀率急剧增大。

表 14-4-9 用于 Zn-5%Al-RE 镀层的锅中结构件化学成分

不 锈 钢 的 化 学 成 分 / %							腐 蚀 率 / $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	
0.34	2.00	1.00	0.03	0.01	25.0	12.0	0.4~0.6
0.02	4.00	1.00	0.02	0.01	17.0	14.0	0.3~0.5

近年来,已将 Zn-5%Al-RE 镀层用于钢丝及钢结构件上。其工艺均为熔剂法。由于常规的热镀锌熔剂与镀液中的铝反应形成 AlCl_3 , 而失去其熔剂作用,为此,开发出双锅镀工艺,即先用熔剂法镀锌,然后再进入 Zn-5%Al-RE 锅中镀此合金,并取得成功。另外,对热镀 Zn-5%Al-RE 合金用熔剂也进行了研究,例如在常规热镀锌用熔剂中添加 CeCl_2 、甲醇等。

二、Zn-5%Al-RE 合金镀层钢板的性能和用途

Zn-5%Al-RE 镀层的耐蚀性高于镀锌层,特别是在工业大气或海洋大气中耐蚀性尤为突出。

(一) 盐雾试验结果

在实验室盐雾箱中,中性盐雾试验所得结果列于表 14-4-10 和表 14-4-11。

表 14-4-10 不同镀层质量的两种镀层钢板盐雾试验结果

镀层质量 / $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	开始出现红锈的时间 / h		出现 5% 面积红锈的时间 / h	
	镀锌钢板	Zn-5%Al-RE 镀层钢板	镀锌钢板	Zn-5%Al-RE 镀层钢板
50	50	150	50	250
100	100	225	200	500
150	150	325	350	1000
200	150	500	—	—

从表看出, Zn-5%Al-RE 镀层抗盐雾腐蚀性至少高出镀锌板 3 倍。

表 14-4-11 三种镀层钢板盐雾试验的初锈时间对比

试样原始状况	开始产生红锈的时间 / h		
	Zn-5%Al-RE 镀层钢板 (镀层质量 $\geq 260\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	镀锌钢板 (镀层质量 $\geq 288\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	55%Al-Zn 镀层钢板 (镀层质量 $\geq 178\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)
试片 I (切边封闭)	800	330	2000
试片 II (切边未封闭)	800	330	1400

(二) SO₂ 加速腐蚀试验结果

对于含有 SO₂ 的工业大气, Zn - 5% Al - RE 镀层钢板比传统镀锌板好得多的耐蚀性。在含有 10mL/m³ 和 3mL/m³ 的模拟工业大气条件的加速腐蚀试验结果示于图 14 - 4 - 12 和图 14 - 4 - 13。

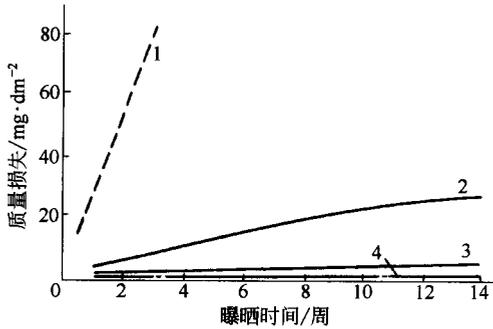


图 14 - 4 - 12 模拟工业大气的 SO₂ 加速腐蚀试验结果对

比 (相对湿度 93% ~ 94% , 35℃ , 10mL/m³ SO₂)

- 1—镀锌钢板 2—Zn - 5% Al - RE 镀层钢板 ;
- 3—55% Al - Zn 镀层钢板 4—镀铝钢板

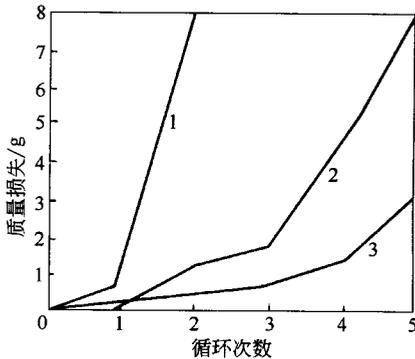


图 14 - 4 - 13 模拟工业大气的 SO₂ 加速腐蚀试验

结果对比 (相对湿度 93% ~ 94% , 35℃ , 3mL/m³ SO₂)

- 1—镀锌钢板 2—Zn - 5% Al - RE 镀层钢板 3—镀铝钢板

(三) 大气曝晒试验结果

Zn - 5% Al - RE 镀层钢板对各种大气的耐蚀性均优于传统镀锌钢板, 而与 55% Al - Zn 镀层钢板接近。表 14 - 4 - 12 及表 14 - 4 - 13 列出比利时金属研究中心 (CRM) 对 Zn - 5% Al - RE 镀层钢板与其他镀层钢板在三个地区的大气曝晒试验 1 年和 5 年的结果。

表 14-4-12 三种镀层钢板 1 年的大气曝晒试验结果对比

曝晒试验地点	大气类型	曝晒 1 年镀层厚度损失/ μm			腐蚀率比值 $\frac{\text{Zn}-5\% \text{Al}-\text{RE 镀层}}{\text{镀锌层}}$
		镀锌钢板	Zn-5% Al-RE 镀层钢板	55% Al-Zn 镀层钢板	
Liege	工业大气	2.0	0.7	0.6	0.35
Oostende	海洋大气	2.4	1.4	2.2	0.58
	海洋大气(苛刻)	5.4	2.8	2.6	0.52
Eupen	农村大气	1.0	0.3	0.3	0.30

表 14-4-13 三种镀层钢板 5 年的大气曝晒试验结果对比

曝晒试验地点	大气类型	曝晒 5 年镀层厚度损失/ μm		腐蚀率比值 $\frac{\text{Zn}-5\% \text{Al}-\text{RE 镀层}}{\text{镀锌层}}$
		镀锌钢板	Zn-5% Al-RE 镀层钢板	
Liege	工业大气	15.0	5.4	0.35
Oostende	海洋大气	12.5	9.3	0.74
	海洋大气(苛刻)	20.0	10.4	0.52
Eupen	农村大气	10.4	3.4	0.33

日本钢铁公司对 Zn-5% Al-RE 镀层钢板及镀锌钢板在四种大气条件下 10 年的大气曝晒结果示于图 14-4-14, 并对其腐蚀产物进行了研究, 其结果列于表 14-4-14。

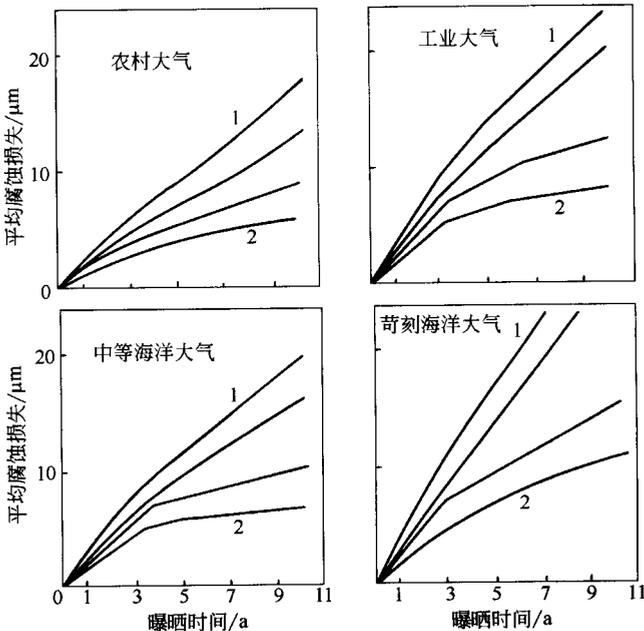


图 14-4-14 四种大气条件下 Zn-5% Al-RE 镀层钢板与镀锌钢板 10 年大气曝晒结果
1—镀锌钢板 2—Zn-5% Al-RE 镀层钢板

表 14-4-14 10 年大气曝晒后镀锌板和 Zn-5% Al-RE 镀层板的腐蚀产物

大气类型	镀锌层	Zn-5% Al-RE 镀层
农村大气	ZnO	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$
工业大气	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	$Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
海洋大气	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	$Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
海洋大气(苛刻)	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	ZnO、 $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ 、 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$

通过 10 年的曝晒试验结果的研究得出以下结论 (a)镀锌钢板的腐蚀损失随着时间的延长呈直线关系而增大,而 Zn-5% Al-RE 镀层钢板的腐蚀损失呈抛物线关系而增大,其耐蚀性的差别更加显著 (b)Zn-5% Al-RE 镀层在四种条件下的耐蚀性至少是镀锌层的 2 倍。即使在长期曝晒后,Zn-5% Al-RE 镀层的腐蚀产物仍然存在,因而降低了其腐蚀速率。

(四) Zn-5% Al-RE 镀层钢板的用途

在性能上,Zn-5% Al-RE 镀层钢板除耐蚀性优于镀锌板外,其涂装性也优于镀锌板,而其他性能例如力学性能与镀锌板相当,且其生产工艺与镀锌板相同。因此,它可完全代替镀锌板而使用。

另外,由于开发出适于热镀此种镀层的新熔剂,而可用熔剂法镀其他钢材,例如钢管及钢结构件等。从而可取代这些钢材的镀锌产品,取得更好的社会效益。

第五节 高性能锌合金镀层

近 10 年来,相继开发出耐蚀性更高的或具特殊性能的锌基合金镀层,例如,Zn-0.5% Mg 镀层、Zn-6% Al-3% Mg 镀层及 Zn-Bi 镀层等。

一、Zn-0.5% Mg 镀层钢板

由新日铁开发的商品名为“DYMAZINC”的 Zn-0.5% Mg 镀层钢板比传统镀锌钢板具有更高的耐蚀性,且其他性能及生产成本无大的变化。

研究发现,在锌液中添加少量 Mg,可使其耐蚀性提高。当加 Mg 量达 0.5% 时,锌层的腐蚀率降到最低(图 14-4-15)。

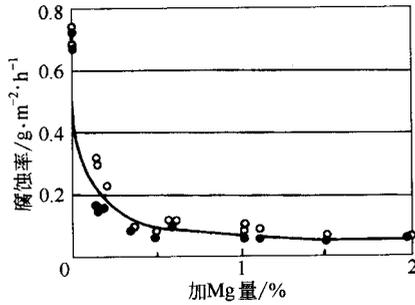


图 14-4-15 加 Mg 量与锌镀层耐蚀性的关系(盐雾试验结果)

此种锌基合金镀层的盐雾腐蚀试验表明,在相同镀层重量下,其耐蚀性为传统镀锌层的 1.5~2 倍(图 14-4-16)。复合循环腐蚀试验表明,Zn-0.5% Mg 镀层的腐蚀失重仅为传统镀锌层的 1/5(图 14-4-17)

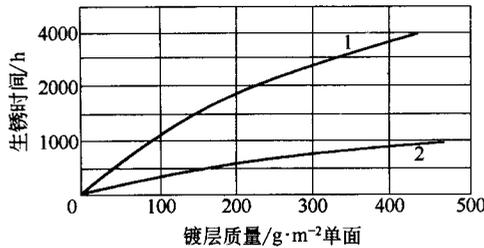


图 14-4-16 Zn-0.5% Mg 与镀锌层的盐雾试验结果

1—Zn-0.5% Mg 镀层 2—传统镀锌层

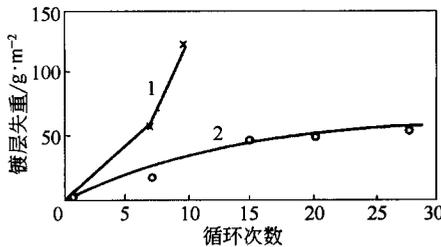


图 14-4-17 两种镀层的复合循环腐蚀试验结果

1—传统镀锌层 2—Zn-0.5% Mg 镀层

大气加速腐蚀试验(每周向试片表面喷 5% 盐水 2 次)12 个月的结果表明,Zn-0.5% Mg 镀层的耐蚀性至少是传统镀锌层的 3 倍,且随曝晒时间的延长而趋于稳定。然而,传统镀锌层却严重腐蚀(图 14-4-18)。

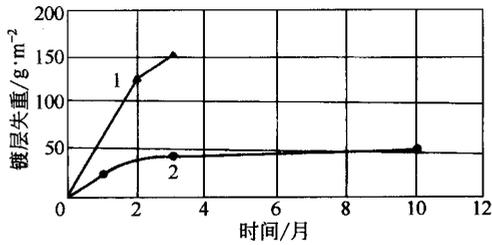


图 14-4-18 两种镀层的大气加速腐蚀试验结果

1—镀锌层 2—Zn-0.5% Mg 镀层

此外,在农村大气条件下的试验场曝晒 21 个月后,Zn-0.5% Mg 镀层钢板的腐蚀率仅为 $4.5\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$,而传统镀锌板的腐蚀率高达 $15\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$ 。在海洋大气条件下曝晒 6 个月的结果表明,Zn-0.5% Mg 镀层钢板失重为 $36.4\text{g}/\text{m}^2$,而镀锌板高达 $137.8\text{g}/\text{m}^2$ 。

对 Zn-0.5% Mg 镀层的腐蚀产物研究表明,此种镀层的高耐蚀性原因在于其腐蚀产物为致密的 $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 层,它对 Zn-Mg 镀层的阳极反应比腐蚀产物以疏松的 ZnO 为主的镀锌层更易受到抑制所致。

此外,Zn-0.5% Mg 镀层的硬度(HV100)也高于普通镀锌层(HV65),故其抗划伤性优于镀锌层。

二、Zn-6% Al-3% Mg 镀层钢板

由日新制钢于 20 世纪 90 年代开发的 Zn-6% Al-3% Mg 镀层是当前锌基合金镀层中具有最高耐蚀性的新型镀层。

其在 Zn-6% Al 的共晶组织中添加不同数量的镁,对其热镀锌层的复合循环腐蚀试验表明,含镁达 3% 时,镀层的耐蚀性大大提高(图 14-4-19)。而且镀层产生红锈的循环次数在 3% Mg 时,突然大幅度增加(图 14-4-20)。

从图 14-4-19 看出,当镀层的腐蚀失重达 $60\text{g}/\text{m}^2$ 时,各种镀层的循环腐蚀试验的循环次数分别为:Zn-0.2% Al:10 次,Zn-6% Al:25 次,Zn-4.5% Al-0.1% Mg:30 次,Zn-6% Al-0.1% Mg:35 次,Zn-6% Al-1% Mg:50 次,Zn-6% Al-2% Mg:90 次,Zn-6% Al-3% Mg:180 次[镀层质量均在 $(90 \pm 5)\text{g}/\text{m}^2$],可见此新型镀层比传统镀锌层(Zn-0.2% Al)的耐蚀性高 18 倍之多。

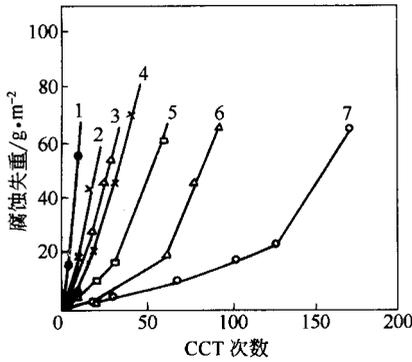


图 14-4-19 含 Mg 量不同的 Zn-Al 镀层的循环腐蚀试验, 镀层失重的对比

- 1—Zn-0.2%Al 2—Zn-6%Al 3—Zn-4.5%Al-0.1%Mg ;
 4—Zn-6%-0.1%Mg 5—Zn-6%Al-1%Mg ;
 6—Zn-6%Al-2%Mg ,7—Zn-6%Al-3%Mg

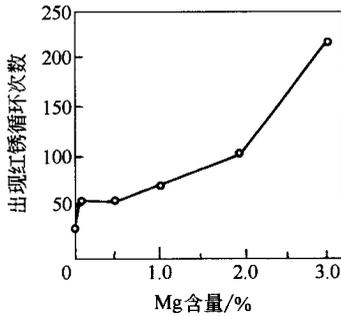


图 14-4-20 Zn-6%Al 镀层中 Mg 含量与产生红锈的循环试验次数的关系

对此种高耐蚀镀层及其腐蚀产物的微观研究表明,此镀层耐蚀性优异的原因是其产物与众不同。众所周知,Zn-Al 共晶组织是层状的结构,但加镁后,此共晶组织变成颗粒状结构。当加镁达 0.2%~2%时,在 Zn-Al 共晶体中析出了 Zn-Al-Zn₂Mg 三元共晶体,并随镁含量增高,其析出量愈多。当镁含量达 3%时,镀层组织就以此 Zn-Al-Zn₂Mg 三元共晶为主体了。这种镀层组织在腐蚀环境下形成的腐蚀产物与其他锌基镀层有很大差异。

对普通镀锌板、Zn-5%Al-0.1%Mg 及 Zn-6%Al-3%Mg 镀层钢板的盐雾试验、湿热试验及循环腐蚀试验的腐蚀产物进行了分析,结果表明,Zn-6%Al-3%Mg 镀层的盐雾试验腐蚀产物为双层结构:上层为碱性碳酸锌 [Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O],底层为

碱性氯化锌 $[Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O]$,无非保护性的 ZnO 和碱性碳酸锌 $[Zn_4(OH)_6CO_3 \cdot H_2O]$ 形成。

其湿热试验的腐蚀产物以碱性碳酸锌铝为主,也无非保护性的腐蚀产物形成。

在循环腐蚀试验过程中,发现镀层中的 Mg 逐渐向外移动,而铝不移动,并形成难溶性的碱性碳酸锌铝。它能长期存在于钢板表面,而可抑制钢的腐蚀。

由此可见,镀层中的镁能长期抑制碳酸锌及氧化锌等非保护性腐蚀产物的形成。

三种镀层的极化曲线测定表明,普通镀锌层在腐蚀初期,其腐蚀电流不断增大,而 $Zn-5\%Al-0.1\%Mg$ 镀层的腐蚀电流处于低的水平,但不久又急剧增大,而 $Zn-6\%Al-3\%Mg$ 镀层在盐雾试验500h后和循环腐蚀试验20个循环后仍维持在极低的水平(图14-4-21和图14-4-22)。这是因为含镁的锌系镀层腐蚀产物具有优异的抑制阴极反应的效果。即使其上层的腐蚀产物的致密性差,其下层的含镁的碱性碳酸锌铝也可抑制阴极反应,而不发生剧烈的局部腐蚀,从而表现出长期的稳定的耐蚀性。

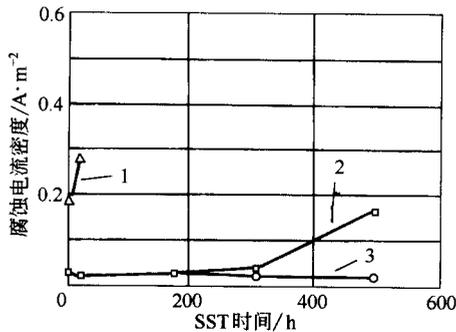


图 14-4-21 盐雾试验腐蚀电流的变化

1—镀锌层 2— $Zn-5\%Al-0.1\%Mg$ 镀层 3— $Zn-6\%Al-3\%Mg$ 镀层

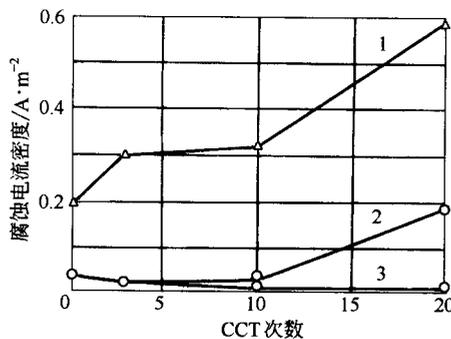


图 14-4-22 循环腐蚀试验后腐蚀电流变化

1—镀锌层 2— $Zn-5\%Al-0.1\%Mg$ 镀层 3— $Zn-6\%Al-3\%Mg$ 镀层

三、Zn - Bi 合金镀层

众所周知,在间歇分批式钢结构件热镀锌时,在结构件的螺栓孔,复合结构件的缝隙中以及其棱角处,一般都有过量的锌液不能自行流出,凝固后结成锌瘤。这给其以后的施工及安装造成困难。为解决此问题,曾研究在锌液中添加少量 Bi 取得了良好的效果。研究表明,过量锌液的排除与其粘度和表面张力有关。一般情况下,添加合金元素对锌液的粘度影响小,而对其表面张力的影响大。试验用试样为螺栓与垫圈紧固件,其间的缝隙间距为 2.5mm。经热镀四种合金镀液后,镀件的增重与镀液的组成示于图 14-4-23。四种镀液表面张力测量结果示于图 14-4-24(其中 SHG 和 PWG 分别代表特级锌和 1 号锌)。显然看出,在此两种纯锌中加铋均有一定效果,且加铋后其表面张力均有降低。

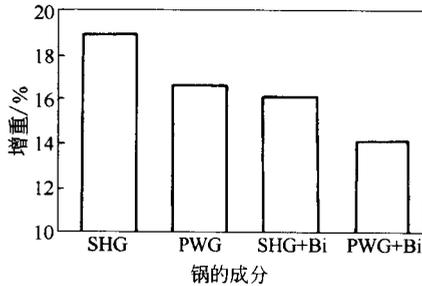


图 14-4-23 锌液中添加铋与未加铋螺栓试样的增重

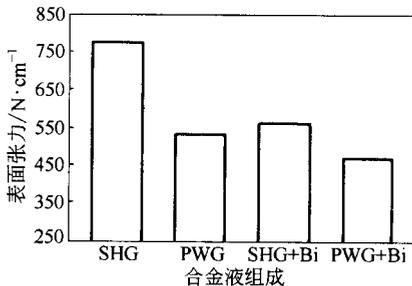


图 14-4-24 加铋与未加铋的锌液表面张力

另外,将 Bi 与 Pb 同时加入锌液,则 Pb 可起到 Bi 的“储存库”的作用。试验表明,Bi 在 Pb 中的溶解量是在锌中的 70 倍。当锌液中 Bi 消耗时 Bi 可从 Pb 中析出,使锌液中的 Bi 量相对稳定。

此外,锌液中添加 Bi 附带的好处是 Bi 对锅体有保护作用,它可在锅壁上形成金属间化

合物保护层,使锅的使用寿命延长。同时,Bi对镀层的结构、附着性、钝化及耐白锈性以及涂装性等均无不利影响。

为期2年的工业试生产表明,加铋对降低锌渣的生成量有利,但对锌灰及熔剂渣的生成量,不同厂家结果不同(表14-4-15)。

表14-4-15 三个厂家对钢结构件热镀Zn-Bi合金的技术经济数据

公司代号	工 艺	锅长/m	合金液	投产时间	工件镀锌 量变化 /%	锌灰生成 量变化 /%	锌渣生成 量变化 /%	熔剂渣生 成量变化 /%	总锌耗 变化 /%
1 [#]	湿法	3.7	SHG + Bi	1995年10月	-12	+5	-11	+7	-9
2 [#]	干法	7.7	PWG + Bi	1995年4月	—	—	—	—	-13
		4.0	PWG + Bi	1995年6月	—	—	—	—	-14
3 [#]	干法	10.8	PWG + Bi	1996年7月	-10	+40	-25	—	—

此种Zn-Bi合金镀层的商品名为“Galva Flow”,1997年欧洲和北美已有21个用户注册使用。

第五章 热镀铅锡合金和锡锌合金

第一节 概 述

铅锡二元系在固态和液态下均不能相互溶解,仅在高温(约 1600℃ 以上)下才发生溶解作用。但不形成金属间化合物(图 14-5-1)。

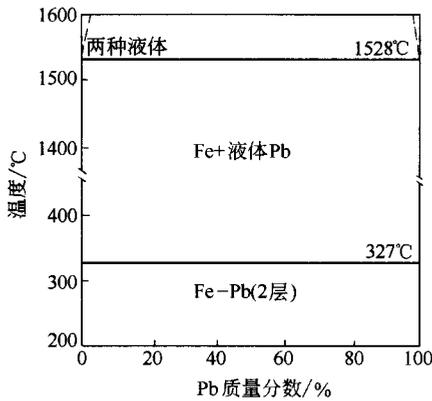


图 14-5-1 Fe-Pb 二元系状态图

由 Fe-Pb 二元系状态图看出,在 327℃ 以下,形成单独的固态金属;在 327~1528℃ 之间的宽广温度间隔内,两者均不发生作用。因此,在钢材热镀铅时,必须借助一些既与铅作用又与铁作用的第三元素才能形成镀层。实践证明,锡和锑是理想的第三元素,它们能与铁反应形成 FeSn_2 和 FeSb_2 合金层。因此,利用含有一定量的锡和锑的铅合金就

很容易在钢材上热镀铅了。

第二节 热镀铅锡合金镀层钢板

一、热镀铅锡合金钢板的生产

(一) 热镀铅锡合金用原板

镀铅用原板(带)的材质根据用途而定。对于需要进行深冲加工的镀铅板宜采用 08F 或 08Al 等深冲性好的原板,但应避免在热镀铅温(340~360℃)下产生时效硬化而降低其延伸率。此外,由于钢板热镀铅通常采用熔剂法,钢带在生产线上无退火过程,所用原板带应预先经过线外退火和调质轧制的全精轧板材。近年来,为解决其时效硬化问题,开始采 IF 钢作为镀铅原板。

(二) 工艺流程

镀铅钢板的生产工艺目前仍采用熔剂法。过去采用单张分批式镀法,目前已基本上被钢带连续热镀生产线取代。其工艺流程示于图 14-5-2。

该镀铅生产线全长 152m,机组速度为 45m/min。可镀宽 510~1400mm,板厚 0.29~1.61mm,直径 1800mm 的钢带卷。也可剪成长 3660mm 的镀铅钢板。

在此生产线上设有钢带前处理、熔剂处理、镀铅及后处理等工序。

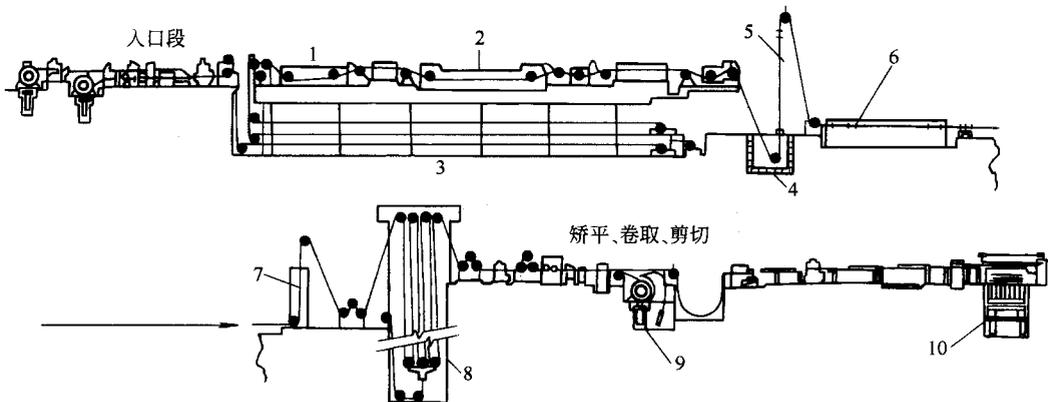


图 14-5-2 钢带连续热镀铅生产线流程示意图

1—脱脂槽 2—酸洗槽 3—活套车 4—铅锅 5—冷却段 6—净化段；
7—擦拭塔 8—活套塔 9—卷取机 10—堆垛机

钢带的前处理包括脱脂和酸洗。生产线的人口段与钢带连续热镀锌相同。进入工艺段后,钢带经碱洗槽脱脂、热水漂洗后进入酸洗槽除去表面氧化膜,再进入水洗槽漂洗,除去残余酸液,随即进入熔剂槽,在钢带表面涂熔剂后进入铅锅中镀铅。铅液表面覆盖有熔融状的熔剂层,层厚约 100 ~ 200mm。钢带穿过此覆盖层进入铅液,绕过铅锅内的沉没辊转向引出铅液,通过铅液面上的油槽(槽内装有棕榈油、鱼油或矿物油)和镀层辊控制镀层厚度。目前对镀层厚度的控制多采用气刀。钢带垂直上升,经风冷,进入净化段及麦麸擦拭塔,除去钢带表面的粘附的油脂。最后,钢带通过活套塔、矫平机进入卷取机,或经过飞剪,剪成钢板后堆垛。

(三)各工序的工艺技术参数

钢带连续热镀铅生产线各工序的技术参数列于表 14-5-1。

表 14-5-1 钢带连续热镀铅工艺技术参数

工 序	成 分 和 配 方	技 术 参 数
脱脂	金属脱脂剂(浓度 3% ~ 5% 水溶液)	30 ~ 35℃ 时间 : > 60s 后刷洗
酸洗	H ₂ SO ₄ (10% ~ 15%) 或 HCl(5% ~ 10%) 添加 1% ~ 2% 缓蚀剂	70℃ ,时间 : > 40s(H ₂ SO ₄) 40℃ , > 60s(HCl)
熔剂	ZnCl ₂ - NH ₄ Cl 水溶液(20%)	常温 ,1 ~ 2min
覆盖剂	ZnCl ₂ - NH ₄ Cl(1:3 分子比) 或 ZnCl ₂ - 0.5% ~ 1% SnCl ₂	350 ~ 360℃ 覆盖于铅液表面
镀铅	Pb - 10% - 25% Sn 或 Pb - 10% Sn - 5% Sb	360 ~ 375℃ ,10 ~ 30s

(四)预镀镍热镀铅工艺

由于钢板的热镀铅层是依靠其下部的 FeSn₂ 和 FeSb₂ 中间合金层而附着于钢基体上。故在铅液中必须加入足够量的锡或锑,此中间合金层才能连续。同时,对钢带的前处理(脱脂和酸洗)条件的要求也十分严格。其碱洗应采用电解脱脂法,其酸洗温度较高,时间较长,以彻底净化钢带表面。但往往造成过酸洗而腐蚀钢带基体。然而,采用预镀镍可大大减少锡和锑的添加量,同时也不需要十分严格的前处理。图 14-5-3 列出了预镀镍对防止镀铅层产生针孔漏镀的效果。

显然,钢带预镀镍层质量达 1g/m² 就可完全消除镀铅层的针孔漏镀,同时,铅液中添加的锡量可降到 6% ~ 8%。预镀镍层的这种作用是由于镍层在熔融的 Pb-Sn 合金中能与 Sn 快速反应形成致密的 NiSn 合金层,并改善了铅锡合金液的浸润性。从而可获得连续性良好的镀铅层。

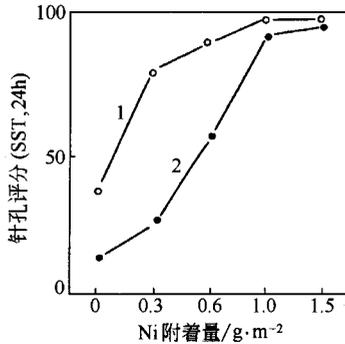


图 14-5-3 预镀镍量与镀铅层针孔漏镀的关系

1—Pb-15%Sn 2—Pb-8%Sn 镀层

钢带连续热镀铅生产线上,预镀镍槽设置在酸洗、水漂洗并被橡胶辊挤干后与熔剂槽之间。预镀镍电镀液的成分及工艺技术条件列于表 14-5-2。

表 14-5-2 钢带预镀镍电镀液成分及工艺技术条件

镍电镀液成分和浓度/g·L ⁻¹	电镀工艺技术条件
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O) 240	温度 45℃
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O) 45	阴极电流密度 :10A·dm ⁻²
磷酸(H ₃ PO ₄) 3	pH值 3.2

预镀镍的钢带经水洗后进入熔剂槽。在熔剂槽可除掉预镀镍层表面形成的微薄的氧化膜,然后进入铅锅镀铅。以后的过程与前述一般热镀铅生产线相同。

(五) 后处理

钢带热镀铅后进入后处理段。后处理包括封孔处理和涂覆防锈润滑油等工序。封孔处理的目的是对镀铅层可能出现的针孔漏镀进行封闭,以提高其耐蚀性。

封闭处理采用 1%磷酸水溶液在 80℃下浸渍 5s 后再水洗。图 14-5-4 示出镀铅层经磷酸封闭处理后的盐雾试验结果。(钢带前处理采用 10%硫酸在 90℃下酸洗。其预镀镍的酸洗 10s,不预镀镍的酸洗 45s。预镀镍量为 1g/m²。镀铅层质量为 50~56g/m²。盐雾试验时间为 24h。)

显然,预镀镍并经封闭处理的镀铅层,其耐蚀性明显提高。经对封闭层的分析得知,镀层表面的 PO₄³⁻ 含量约为 1~2mg/m²。镀铅层的针孔被磷酸盐膜覆盖。

封闭处理后再进入涂油机,用辊涂法涂覆防锈润滑油,以提高其耐磨损性及冲压成形性。

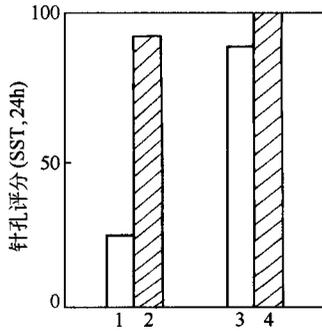


图 14-5-4 镀铅层的封闭处理效果对比

1—只经酸洗未经封闭处理 2—预镀镍未封闭处理；
3—只经酸洗及封闭处理 4—预镀镍并封闭处理；

二、镀铅板的性能和用途

(一) 耐蚀性

钢材的热镀铅层具有优异的耐化学药品的腐蚀性和耐汽油腐蚀性。表 14-5-3 及表 14-5-4 列出其在化学药品及汽油中的试验结果。

表 14-5-3 三种镀层的耐化学药品腐蚀试验结果

g/dm²

化学药品	热镀铅层	热镀锌层	热镀锌层 ^①	化学药品	热镀铅层	热镀锌层	热镀锌层 ^①
5% H ₂ SO ₄	0.08	2.8	8.0	5% NH ₄ OH	0.05	0.4	0.11
5% HCl	0.32	12.0	9.0	5% Na ₂ CO ₃	0.10	1.0	0.01
5% HNO ₃	59.00	45.0	60.0	5% NaCl	0.04	0.004	0.05
5% NaOH	0.08	2.0	0.32	5% Na ₃ PO ₄	0.10	1.2	0.30

①表中数据为 40℃下在各药品中浸渍 24h 的溶解量。

表 14-5-4 两种镀层钢板的耐汽油腐蚀性振动试验结果^①

试验用镀层钢板	实验结果		
	箱的底部	箱的侧壁	汽油状况
镀铅钢板	无变化	无变化	无变化
镀锌钢板	95% W ^②	70% W	变色

①振动试验方法：取 10mL 汽油与 0.5mL 水混合放于密封箱中，在振动试验机上振动 300h，静置 600h。观察箱内壁腐蚀状况及汽油变色程度。

②W 代表白锈。

另外，镀铅钢板的耐盐雾腐蚀性也很好(表 14-5-5)。

表 14-5-5 几种镀层钢板的耐盐雾腐蚀性对比

试验用镀层钢板	盐雾腐蚀试验时间/h			
	6	24	72	168
镀铅钢板(镀层质量 90g/cm ²)	0	1 点	1%	3%
镀铅钢板(板厚 6mm,艾氏杯突试验后)	3 点 ^①	1%	10%	15%
镀铅钢板(180°弯曲试验后)	5% ^①	10%	10%	15%
镀锌钢板	60% W ^①	100% W	100% W	30%
镀锡钢板	3%	50%	100%	100%
镀铅钢板(三聚氰胺树脂涂装后)	0	0	0	1~3mm ^④
镀锌钢板(三聚氰胺树脂涂装后)	0	0	10~15mm	20~30mm

①代表锈点。

②代表出现红锈的面积比率。

③W 代表白锈。

④代表划线处涂膜剥落宽度。

(二) 涂装性及焊接性

一般镀铅钢板用于建筑时均在表面涂漆。其涂装性远优于镀锌板。镀铅钢板在涂装前,只需将其表面的防锈润滑油清洗掉便可进行涂装,而不需要其他前处理过程。表 14-5-6 列于它与镀锌板涂装性的对比。

表 14-5-6 两种镀层钢板涂装性对比

镀层类别	棋盘格试验 ^①	划线试验 ^②	艾氏杯突试验/mm ^③
镀铅钢板	85	20	8.6
镀锌钢板	12.5	14.5	7.6

①100 为满分。

②20 为满分。

③涂装膜层剥落时的深度。

此外,热镀铅层还具有良好的焊接性,特别是其钎焊性。这是因为其镀层的成分与钎焊料成分接近之故。另外,它与冷轧板一样,可进行缝焊、点焊等电阻焊接,其焊接电流范围宽,电极消耗小。

镀铅钢板在冲压加工时,具有良好的加工润滑性。其深冲性与冷轧板相近,而优于其他镀层钢板。

(三) 镀铅钢板的用途

热镀铅层可施加于纯铁、铸铁、碳钢、铜及其合金、镍及其合金的板、管及结构件上。应当指出,由于铅有污染问题,使其应用范围受到了极大的限制。目前主要用于钢板上。镀铅钢板的主要用途如下。

1. 交通运输业

汽车、船舶、载重卡车、拖拉机等交通工具的燃料箱、散热器部件、阀罩、油过滤器、空气过滤器等。

2. 电气行业

收音机、收录机、电视机及其他电器仪表的底盘等。

3. 建筑行业

大型建筑物的屋顶板、挡水板、落水沟、落水管、防火门等。

4. 其他用途

五金工具、化学药品贮槽及容器、电解槽、蓄电池部件等。

第三节 热镀锡锌合金镀层钢板

由于铅对人体是有害的,近年来,按环保要求,希望逐步取消铅镀层,而开发出一种性能与 Pb-Sn 镀层相接近的 Sn-Zn 镀层。此种镀层也采用熔剂法在钢板(带)上施镀。经研究得出的最佳的镀层成分为 $\text{Sn}^{-}(8 \pm 1)\% \text{Zn}$ 。锌的添加量过低,则对此镀层的漏铁点及镀层的切边无牺牲性保护作用;锌含量过高,镀层中过多的锌形成大的结晶颗粒而易优先腐蚀(图 14-5-5)。

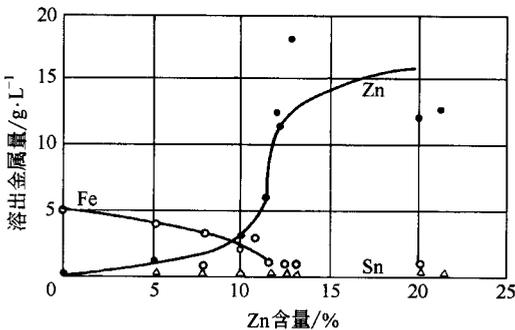


图 14-5-5 汽油腐蚀试验中 Sn-Zn 镀层钢板镀层中 Zn 浓度与各种金属溶出量的关系

对此成分的 Sn-Zn 镀层钢板模拟汽油箱的使用条件,进行了各项性能的试验与评价。

一、耐蚀性试验

(一)内表面耐汽油腐蚀性

由于汽油长期放置,会因氧化而变质,产生甲酸和乙酸等杂质,而引起燃料箱内部剧烈腐蚀。此种氧化分解的汽油称为劣化汽油。

腐蚀试验用介质采用标准汽油与劣化汽油和 10% 水构成的溶液。调整其水相中两种有机酸浓度,配制成两种腐蚀液:A 液(甲酸质量分数 100×10^{-6} ,乙酸质量分数 200×10^{-6} ,盐质量分数 100×10^{-6});B 液(甲酸质量分数 1000×10^{-6} ,乙酸质量分数 2000×10^{-6} ,盐质量分数 100×10^{-6})。将腐蚀液密封在由此镀层钢板制作的容器中,在 45°C 恒温条件下静置 4 周。然后,测定镀层的腐蚀深度及各种金属的溶出量。其结果示于图 14-5-6 及图 14-5-7。

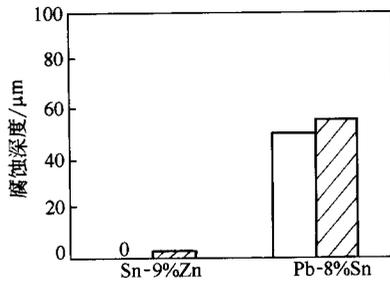


图 14-5-6 汽油腐蚀试验的腐蚀深度对比

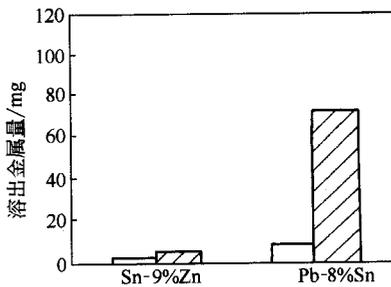


图 14-5-7 汽油腐蚀试验的金属溶出量对比

由图看出,Sn-Zn 镀层对两种腐蚀液显示出相同的腐蚀倾向,且 Sn-Zn 镀层的耐蚀性比 Pb-Sn 镀层好得多。

(二)外表面的耐蚀性

由于汽车用油箱大部分安装在车的下部,腐蚀条件差。试验是在其表面涂漆后,浸

泡在 55℃ 的盐水中共 10 天,然后测定涂漆膜的附着性。其结果列于表 14-5-7。

表 14-5-7 涂漆后漆膜的附着性和耐蚀性

镀层类别	漆膜附着性		腐蚀试验划线处的剥落宽度/mm
	第一次漆膜	第二次漆膜	
Sn-9%Zn	完好	完好	3.0
Pb-8%Sn	完好	完好	1.8

可以看出,Sn-Zn 镀层表面涂漆膜的附着性良好,与 Pb-Sn 镀层相似。

二、冲压成形性试验

为评价镀层的润滑性,采用 Bouden 法测定了镀层的摩擦系数(荷重:0.98N,钢球直径:20mm,操作速度:0.5m/min)。其结果是 Sn-9%Zn 镀层的摩擦系数(0.19)远低于 Pb-8%Sn 镀层(0.57)。这表示 Sn-Zn 镀层更有利于其冲压性。

为评价其深冲性,采用艾氏杯突法测定其极限冲压比。结果表明,两种镀层钢板的冲压比均为 3.2。这一结果说明,它们具有相同的深冲性。

另外,对实际冲压成形后镀层外观的观察得知,镀层完好无损,并未出现露出钢基体的加工缺陷,显示出其良好的附着性。

三、焊接性试验

利用现有的钎焊 Pb-Sn 镀层钢板的方法钎焊此 Sn-Zn 镀层钢板,同样可得到良好的焊接强度和气密性。

此外,其点焊性和缝焊性也均接近于 Pb-Sn 镀层钢板。

由上述研究结果看出,新开发的 Sn-Zn 镀层钢板的性能可完全满足汽车油箱的使用条件,且仍可利用原有的熔剂法热镀铅的生产线进行生产,而不需增加新的投资。同时,原有制造汽油箱的加工设备也无需改变。

第六章 热浸镀前景展望

钢材热浸镀层的发展虽然已有百余年的历史,但至今仍被广泛应用,并有新的更高级的镀层不断涌现,保持其长盛不衰的态势,其未来的发展仍有很大的空间。从目前的发展前景看,除在钢带连续热镀生产线上进一步实施高速化、自动化及进一步提高质量和降低成本外,具体有以下几方面是最近的未来应探索与实施的内容。

一、汽车用高强度合金化镀锌板

随着 IF 钢合金化镀锌板被大量用于汽车,并已被证明是当前汽车用板材的首选材料外,汽车界又提出了减轻车体质量和提高抗撞击性及安全性的要求。为此,需要开发适应于此要求的高强度超深冲性的合金化镀锌板。然而,钢材的研究与开发必须与热镀锌工艺结合起来。否则虽然原料钢材达到要求,而在热镀工艺上不能满足,也达不到其目的。

大量的研究表明,采用固溶强化型、烘烤硬化型(BH 钢)、组织强化型(双相钢)等强化型钢材,可大大提高钢材的强度,同时仍保持其较高的深冲性,有望用于汽车上。

目前这些品种钢板的热镀锌及合金化处理,除对双相钢有少量热镀锌及合金化的研究外,尚未进行深入研究及探索。这些钢材的热镀锌与合金化处理会有一定难度,是今后值得研究的课题。

二、钢丝、钢管及钢构件用热镀高耐蚀镀层的熔剂的开发

目前新开发的高耐蚀镀层大部分是采用氢还原法对钢带在连续生产线上镀层的。但是,占使用钢材的大部分的钢管、钢构件及钢丝而不能应用。如果能将这些高耐蚀镀层用于这些钢材上,其社会效益将十分可观。为此,开发适于上述钢材热镀高耐蚀镀

层的熔剂应是当务之急。

据有关文献报道,钢结构件热镀 55% Al - Zn 用熔剂取得了结果。其类型仍与常规热镀锌用熔剂相似,仅在其中添加一定量的 NaF,并提出了必要的工艺条件。但这一类熔剂对含铝如此高的镀层,一般说最易产生针孔漏镀,甚至大面积漏镀。工业化的大规模生产,仍很困难。

此外,新开发的 Zn - 6% Al - 3% Mg 的称为 21 世纪的镀层用熔剂尚待研究。

三、新型热浸镀用镀锅的工业化应用

影响目前钢带连续热镀锌质量、生产效率和成本的关键设备是镀锅的结构。采用电磁移动场磁流体封闭式镀锅可能是镀锅改造的发展趋势。现行的钢带连续热镀锌生产线,在其镀锅中设置了许多浸泡在锌液中的零部件,例如炉鼻、沉没辊、稳定辊及其支撑结构件,而产生很多弊端:钢带与沉没辊间的锌渣、辊面的磨蚀坑缺陷、轴承的磨损与腐蚀等。这些均对镀层质量产生不利影响,且需经常更换而造成停产。此外,热张紧辊必须安装在高温退火炉内,使炉体结构复杂化。

利用电磁移动场创造磁流体动力学封闭原理而设计的垂直形镀锅,可取消现行锅体中的结构件,而得到高速、无渣、节能和提高镀层质量等一系列好处。目前此种锅体已用于半工业试验,并取得成功。

此外,钢带连续热镀锌的发展趋势还应包括以下几个方面。

1. 进一步深入研究镀锌及合金化过程的机理。在这方面,目前虽有大量的研究成果发表,但由于此镀层甚薄以及其反应速率十分迅速而不能完全了解其微观反映真实过程,以致不同研究者所得的结论不完全一致,甚至矛盾。然而,若能将此过程的机理完全明了,则对精确控制镀层的质量和性能是至关重要的。

2. 继续追求高效率高质量的镀层工艺。这方面的研究内容有:在热镀锌生产线上采用一个锌锅同时生产镀锌板和合金化镀锌板,消除钢基体内的某些元素(例如,P、Si等)对镀层性质和合金化速率的影响;实现无渣镀锌及合金化作业的全部自动化;研究开发钢带及镀层缺陷的快速检出技术和质量保障技术。

3. 继续降低钢带镀锌成本。为此,要综合考虑从生产到使用全过程中各种因素的影响,以建立最佳的生产体系。

钢材的热镀铝及铝合金目前虽然在价格上和技术上存在一定的问题,但从资源上考虑,钢材热镀铝及铝合金在未来将有广阔的发展空间。因此,探索钢材热镀铝及铝合金的新工艺和新技术的研究工作也应积极地进行。

第十五篇

纳米表面处理新工艺、新技术

第一章 概 论

第一节 纳米表面工程的内涵

纳米技术是 20 世纪 80 年代末期诞生并正在崛起的新技术。1990 年 7 月,在美国巴尔的摩召开了国际首届纳米科学技术会议(Nano-ST)。纳米科技研究范围是过去人类很少涉及的非宏观、非微观的中间领域($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$),它的研究开辟了人类认识世界的新层次。纳米材料与技术的发展得到了世界各国的高度重视。

随着纳米科技的发展和纳米材料研究的深入,具有力、热、声、光、电、磁等特异性能的许多低维、小尺寸、功能化的纳米结构表面层能够显著改善材料的组织结构或赋予材料新的性能。目前,在高质量纳米粉体制备方面已取得了重大进展,有些方法已在工业中应用。但是,如何充分利用这些材料,如何发挥出纳米材料的优异性能是亟待解决的关键问题。在开展相关理论研究与实践应用的基础上,“纳米表面工程”这一新的概念和领域应运而生。2000 年,徐滨士等人在《中国机械工程》杂志上首先提出了“纳米表面工程”的概念,2002 年国际表面工程学科创始人、中国工程院外籍院士、英国伯明翰大学 T. Bell 教授访华时对纳米表面工程的提法给予充分的肯定,并确定要与中国学者联合开展纳米表面工程的研究工作。经双方努力,已将“用于高性能汽车零件的纳米复合涂层及复合表面工程”正式列为中英政府科技合作项目。纳米表面工程是以纳米材料和其他低维非平衡材料为基础,通过特定的加工技术或手段,对固体表面进行强化、改性、超精细加工或赋予表面新功能的系统工程。简言之,纳米表面工程就是将纳米材料和纳米技术

与表面工程交叉、复合、综合并开发应用。

第二节 实现表面纳米化的三条途径

在金属材料表面获得纳米结构表层主要途径有三种：表面涂覆或沉积方法、表面自身纳米化方法和混合纳米化方法，如图 15-1-1 所示，以下分别加以介绍。

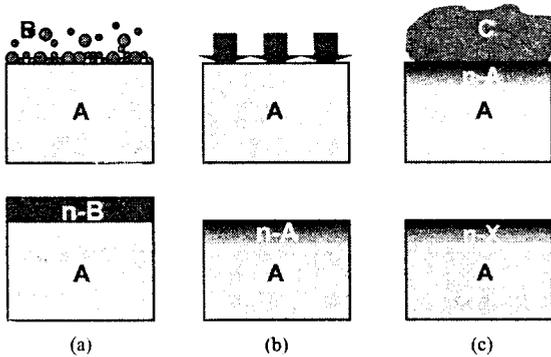


图 15-1-1 表面纳米化的三种方法

(a) 表面涂覆或沉积方法 (b) 表面自身纳米化方法 (c) 混合纳米化方法

一、表面涂覆或沉积方法

首先利用纳米粉体制备技术获得具有纳米尺度的颗粒，再将这些颗粒通过表面技术固结在材料的表面，形成一个与基体化学成分相同（或不同）的纳米结构表层，见图 15-1-1(a)。这种材料的主要特征是：纳米结构表层内晶粒大小比较均匀、晶粒尺寸可以控制；表层与基体之间存在着明显的界面；材料的外形尺寸较处理前有所增加。

许多常规表面涂层和沉积技术都具有开发纳米表面膜层的潜力，如 PVD、CVD、电解沉积等。通过工艺参数的调节，可以控制纳米结构表层的厚度和纳米晶粒的尺寸，整个工艺过程的关键是实现表层与基体之间以及表层纳米颗粒之间的牢固结合。目前，这些技术经过不断的发展和完善，已比较成熟。

二、表面自身纳米化方法

对于多晶材料，采用非平衡处理方法增加材料表面的自由能，可以使粗晶组织逐渐

细化至纳米量级,见图 15-1-1(b)。这种材料的主要特征是:晶粒尺寸沿厚度方向逐渐增大,纳米结构表层与基体之间没有明显的界面;处理前后材料的外形尺寸基本不变。由非平衡过程实现表面纳米化主要有两种方法,即表面机械(加工)处理法和非平衡热力学法,不同方法所采用的工艺和由其导致纳米化的微观机理均存在着较大的差异。

三、混合纳米化方法

如图 15-1-1(c)所示,在制备热喷涂层、电刷镀层、粘涂层等表面工程涂覆层时,在基质层中复合纳米颗粒以改变涂覆层本身的综合性能或制备出特殊的功能涂层。目前,较为成熟的使用纳米表面工程技术制备的表面涂覆层主要属于这种方式。

第三节 实用纳米表面工程技术

围绕以上途径开展研究,当前已经开发出多种实用的纳米表面工程技术。

一、纳米薄膜制备技术

薄膜技术是通过某些特定工艺过程(常用溅射法),在物体表面沉积、附着一层或者多层与基体材料材质不同的薄膜,使物体表面具有与基体材料不同性能的技术。按薄膜的用途,可以将其分为功能性薄膜和保护性薄膜两大类。两大类中又有纳米多层膜和纳米复合膜之分。纳米多层膜一般是由两种厚度在纳米尺度上的不同材料层交替排列而成的涂层体系。由于膜层在纳米量级上排列的周期性,两种材料具有一个基本固定的超点阵周期,双层厚度为 5~10nm,一些涂层在 X 射线衍射图上产生了附加的超点阵峰,对这些涂层又称之为纳米超点阵涂层。纳米复合膜是由两相或两相以上的固态物质组成的薄膜材料,其中至少有一相是纳米晶,其他相可以是纳米晶,也可以是非晶态。

二、纳米热喷涂技术

热喷涂技术是表面工程领域中应用十分广泛的技术,在各种新型热喷涂技术[如超音速火焰喷涂(HVOF)、高速电弧喷涂、气体爆燃式喷涂、电熔爆炸喷涂、超音速等离子喷涂、真空等离子喷涂等]不断涌现的同时,纳米热喷涂技术已成为热喷涂技术新的发展方向。

热喷涂纳米涂层组成可分为三类:单一纳米材料涂层体系;两种(或多种)纳米材料构成的复合涂层体系;添加纳米颗粒材料的复合体系,特别是陶瓷或金属陶瓷颗粒的复合体系具有重要的作用和意义。目前,完全的纳米材料涂层离普及应用还有相当距离。大部分的研究开发工作集中在第三种,即在传统涂覆层技术基础上,添加复合纳米材料,可在较低成本情况下,使涂覆层功能得到显著提高。例如,美国纳米材料公司通过特殊黏结处理制成专用热喷涂纳米粉,用等离子喷涂方法获得了纳米结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 涂层,该涂层致密度达 95%~98%,结合强度比传统喷涂粉末涂层提高 2~3 倍,耐磨性提高 3 倍,表明纳米结构涂层具有良好的性能。研究结果表明,采用热喷涂技术制备的纳米结构涂层性能优异,在一些贵重、关键零件的应用方面具有良好前景。

三、纳米颗粒复合电刷镀技术

电刷技术是表面工程的重要组成部分,该技术具有设备轻便、工艺灵活、镀覆速度快、镀层种类多等优点,被广泛应用于机械零件表面修复与强化,尤其适用于现场及野外抢修。近年来,纳米级颗粒材料在电刷镀技术中的应用,使复合电刷镀技术在高温耐磨及抗接触疲劳载荷领域呈现出强大生命力。

在电刷镀液中添加纳米颗粒时制备的复合镀层的摩擦性能有较大改善。在快速镍镀层中分别添加纳米 Al_2O_3 、 SiC 、金刚石粉,通过对纳米粉表面进行改性处理,有效地提高了纳米粉在镍基复合镀层中的共沉积量,显著的改善了纳米粉在镀层中的均匀程度。在不同的加热温度下,表现出比传统快速镍刷镀层更好的显微硬度和抗微动磨损性能。其中添加纳米 Al_2O_3 复合镀层的使用温度达 400°C ,且在此温度下复合镀层的显微硬度值为 HV600,抗接触疲劳循环次数由传统镀层的 2×10^5 提高到 2×10^6 ,提高了一个数量级。纳米电刷镀技术可用于设备贵重零部件的修复与再制造。

四、纳米减摩自修复添加剂技术

机械部件的磨损,主要发生在边界润滑和混合润滑状态下,而润滑油添加剂,特别是摩擦改进剂是降低其摩擦磨损最有效的途径之一,也是国外表面工程中的重要发展方向。在一定温度、压力、摩擦力作用下,表面产生剧烈摩擦和塑性变形,纳米颗粒在摩擦表面沉积,并与摩擦表面作用,填补表面微观沟谷,从而形成一层具有抗磨减摩作用的修复膜。通过发动机台架试验,该技术可使整车的动力性、经济性以及尾气排放都得到改善,燃油消耗率也降低 5%~10%。

五、纳米固体润滑干膜技术

固体润滑技术是将固态物质涂(镀)于摩擦界面,以降低摩擦,减少磨损的技术。与常用的液体润滑相比,固体润滑技术不需要相应的润滑设备和装置,不存在泄漏问题。固体润滑技术不仅扩充了润滑油、脂的应用范围,而且弥补了润滑油、脂的缺陷。例如,加入纳米 Al_2O_3 颗粒,使固体润滑干膜的摩擦系数增大,耐磨性提高。某重载车辆平面弹子滚道部位,采用纳米固体润滑干膜对其进行处理后,涂层能有效地隔绝腐蚀介质,同时涂层起到较好的减摩润滑作用。该技术可用于特殊情况下,贵重零部件的减摩、耐磨。

六、纳米粘接剂技术

表面粘涂与粘接技术是指以高分子聚合物与一些特殊功能填料(如石墨、二硫化钼、金属粉末、陶瓷粉末和纤维)组成的复合材料涂覆于零件表面实现特定用途(如耐磨、抗蚀、绝缘、导电、保温、防辐射等)的一种表面工程技术。

纳米材料因其优异的特性,在表面粘涂与粘接技术领域显示出广阔的应用前景。例如,含金刚石的纳米胶黏剂具有优异的耐磨性和很高的粘接强度。实验表明,随着纳米级金刚石粉在胶黏剂中加入量的增加,涂层的耐磨性提高,当加入量为 8% 时,耐磨性是未添加的 2.2 倍,拉伸强度可达 50MPa,比未添加的提高 27.5%。

七、纳米涂装技术

纳米复合涂料是指将纳米颗粒用于涂料中所得的一类具有抗辐射、耐老化、剥离强度高或具有某些特殊功能的涂料。例如,50~120nm 球状 TiO_2 对衰减 300~400nm 的紫外线有明显效果,衰减长波、短波紫外线时,分别起散射和吸收作用;纳米 SiO_2 具有极强的紫外线反射能力,对波长 400nm 以内的紫外线反射率达 70% 以上,是一种极好的抗老化添加剂;60nm 的 ZnO 吸收 300~400nm 紫外线能力强。尤其是纳米隐身涂料在军事上有重要的应用价值。

八、金属表面纳米化

金属表面纳米晶化可以通过不同方法实现。例如,应用超声冲子冲击工艺,可在 Fe 或不锈钢表面获得晶粒平均尺寸为 10~20nm 的表面层。超声冲子冲击 450s 后纯 Fe 表面层的显微组织形成了结晶位向为任意取向的纳米晶相,晶粒平均尺寸为 10nm,而 Fe 的原始晶粒尺寸约为 $50\mu\text{m}$ 。该技术的优点之一是在复杂形状零部件表面获得纳米

晶表面层。该技术将为整体材料的纳米晶化处理提供一个基本途径,此项工作具有重大的创新意义。

以上 8 个方面虽然已进入实用化阶段,但仍有广阔的研究空间,许多深层次的理论问题也有待探讨。

第四节 纳米表面工程的优越性

纳米材料和纳米技术在表面工程中的应用存在巨大的机遇,同时面临严峻的挑战。纳米表面工程必须同时具备两个条件。其一是应用的固体颗粒直径必须处于纳米尺度(1~100nm),其二是纳米材料在表面性能上有大幅度的改善或发生突变。

与传统表面工程相比,纳米表面工程的优越性如下。

一、赋予表面新的服役性能

纳米材料的奇异特性保证了纳米表面工程涂覆层的优异性能。一是体现在涂覆层本身性能的提升上,如涂覆层的拉伸强度、屈服极限和抗接触疲劳性能大幅度提高;二是体现在涂覆层的功能提升方面。纳米表面工程的出现,解决了许多传统表面工程技术解决不了的表面问题。例如,高性能纳米声、光、电、磁膜及超硬膜的制备;再如,纳米原位动态自修复技术由于纳米颗粒材料的作用能够在金属摩擦副表面形成修复薄膜,能够在工作状态下完成金属摩擦副的原位动态修复,延长了零部件的服役寿命。

二、使零件设计时的选材发生重要变化

在纳米表面工程中,在许多情况下,传统意义上的基体材料有时只起载体作用,纳米表面工程涂覆层成为实现其功能或性能的主体。例如,高速钢刀具可以改为强度高、韧性高的材质,通过在刀刃表面沉积纳米超硬膜来实现切削功能;耐蚀材料和抗高温材料也可以改为普通材质,通过对与介质接触的表面实施纳米化处理而起到抗蚀、抗高温作用等。

三、为表面技术的复合提供新途径

纳米表面工程能够为表面工程技术的复合提供一条全新的途径,具有广阔的应用前

景。例如,金属表面的纳米化,赋予了基质表层优异性能。表面纳米化技术与离子渗氮技术相结合,使渗氮工艺由原来的在 500°C 条件下处理24h转变为 300°C 条件下处理9h。

第五节 纳米表面工程中的科学问题

当前纳米表面工程的科学问题主要有如下几点。

一、纳米材料的表面效应、界面效应对纳米材料本身和纳米复合材料结构、物理性能、化学性能、力学性能等影响的机理问题

随着颗粒直径的变小比表面积将会显著地增加,高的比表面使处于表面的原子数越来越多,同时表面能迅速增加,从而使这些表面原子具有高的活性,极不稳定。这些表面原子一遇到其他原子会很快结合使其稳定化,这就是活性的原因。这种表面原子的活性不但引起纳米颗粒表面原子输运和构型变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。纳米材料具有非常大的界面,界面的原子排列相当混乱,原子在外力变形的条件下很容易迁移,因此表现出很好的韧性与一定的延展性。对纳米材料的表面、界面效应特性的形成机理进行深入研究和表征,有助于对纳米材料进行有效的表面改性、表面优化设计和控制,进而解决诸如纳米颗粒材料的团聚问题、吸附问题,介观、微观和宏观材料的交互作用问题等。

目前微米级材料的性能已有很多报道,但是有关纳米级材料的性能研究结果报道较少,这就为表面工程中选用纳米材料带来困难。

二、宏观材料的表面纳米化及其对材料表面改性的作用机理问题

在纳米表面工程中,采用不同手段进行宏观材料的表面纳米化是表面改性的重要途径,其基本原理和方法需要深入研究。例如:不同尺度、不同层次的宏观、微观及介观下的材料过渡设计及阐明相应的内在联系,如涂层、梯度功能材料、复合超薄膜;表面纳米化改性设计过程中涉及的微结构形成热力学和动力学过程。基于微观的事实,由离散事件的某种平均基础上的力学建模,可能是一条可行的道路。

三、宏观环境中介观材料的行为和作用机理问题

例如含纳米颗粒的复合电刷镀技术中,纳米颗粒在多相离子体系中的镀液的分散、

稳定机制,复合镀层纳米颗粒沉积机理和对镀层组织结构的影响机制以及纳米颗粒与基体的相容性、匹配性等问题。

环境对纳米结构形成的影响也是需要阐明的问题。例如对材料表面进行机械纳米化处理时,微米和亚微米晶粒对纳米晶粒的生成、长大的影响等。

第六节 发展纳米表面工程的意义

21 世纪将是纳米科技时代,纳米材料和纳米科技将在传统技术的基础上渗入国民工业和人民生活的各个领域。现代工业产品追求性能先进、经济耐用、节能节材、有利于环保。实现这些目标,纳米表面工程将可以大显身手,为社会发展和科技进步做出贡献。

一、纳米表面工程与制造业技术创新

十六大报告明确提出:“坚持以信息化带动工业化,以信息化促进工业化,走出一条科技含量高、经济效益好、资源消耗低、环境污染少、人力资源优势得到充分发挥的新兴工业化路子。”党中央提出的新兴工业化道路,就是充分运用最新科技成果和依靠科技进步的工业化。

2001 年中国工程院组织了 25 位院士和 40 多位专家对我国制造业的现状、作用、地位及发展趋势和对策进行了调查研究,写出了《新世纪如何提高和发展我国制造业的研究报告》(简称《报告》),并于 2002 年 7 月向社会公布,摘要发表。《报告》指出,处于工业中心地位的制造业,特别是装备制造业,是国民经济持续发展的基础,是工业化、现代化建设的发动机和动力源。没有先进的制造业去不断地、持续地武装、改造和提升各产业部门的装备和生产运行水平,实现对环境友好的可持续发展,就谈不上什么现代化。对中国这样的人口大国,在现存的不平等、不合理的世界秩序中,没有自己的强大制造业,要实现工业化和可靠的现代化是不可能的。《报告》建议今后 10~20 年内中国应下定决心,采取一切可能的措施,在对外开放的环境中,建立强大的制造业。

纳米表面工程是采用纳米材料和纳米技术,针对零件表面失效的形式、特征和机理,综合运用各种纳米表面工程技术进行防护的工程。纳米表面工程既是先进制造技术的重要组成部分,又促进了先进制造技术的发展。纳米表面工程可以有效提升传统的表面工程技术,大幅度提高产品质量和性能。纳米表面工程技术的应用与传统表面技术相

比,使工件具有更高的耐磨、抗腐蚀和耐高温等性能,同时可以赋予材料表面更优异的功能性能。纳米表面工程的研究及其技术的开发应用将有利于推动我国先进制造技术的创新与发展。

纳米表面工程的实施将可以促进机械产品结构的创新和功能的提升,对提高机械设备零部件及仪器仪表的性能、质量,增强产品竞争力,促进国外引进设备零部件的国产化及在节能节材等诸多方面将发挥巨大作用。

二、纳米表面工程与机械维修技术和再制造技术创新

纳米表面工程技术是机械零部件高性能维修和再制造工程的关键技术,能够解决许多过去不能解决的装备某些零件维修难题。

机械维修伴随着机械制造,有制造就要有维修。近 20 年来,一方面由于人们环保意识的增强,“用后丢弃”的观念开始向“再制造”的观念转变;另一方面,由于科学技术的发展,使原先的原样修复变成为可实现超过原始性能的改进性修复,由原先的被动修理变为制造与维修纳入设备和零部件的设计、制造与运行的全寿命过程,以优质、高效、节能、节材、低污染为目标的主动维修的系统工程。

再制造是一种适应生态及经济需要的高级循环形式,再制造业是一个新兴的产业。再制造的目的是将废旧机电产品修复成与原新品性能相当或高于新品的再制造产品。工业专家认为,再制造产品与原新品的原料耗费量之比为 1:(5~9)。德国 Stuttgart Fraunhofer 研究所研究表明,每年全球再制造业的能量节省与 5 个核电站的发电量相当;再制造已经被认可为减少“温室效应”气体排放量工作的一部分,消费者购买再制造产品将比购买新品少花 50%~75% 的钱。总之,再制造能将一个国家的能源和资源优势转化为一个国家的经济和环境利益。

中国对再制造工程的研究应用尚处于起步阶段。但是,再制造工程已经受到了国务院、中国工程院、军队系统等有关部门的重视,并将再制造工程设计及成形技术等列入国家“十五”先进制造技术发展前瞻和国家自然科学基金机械学科优先发展领域。我国已经建立了汽车发动机再制造生产线。

维修与再制造的技术难度并不亚于新品制造,它是使尺寸成形的损伤零件在不致使零件变形和内部组织结构、力学性能发生改变以及有时加工定位的基准已经被破坏等众多约束条件下来恢复其表面性能。所以在维修与再制造过程中会遇到许多难题,纳米表面工程是解决这些难题的一种有效手段。

对废旧机电产品实施再制造必须依赖于先进的材料成形与加工技术。纳米表面工

程技术作为再制造工程的关键技术,不但可以恢复零件表面尺寸和形状,而且还可以显著提高其表面性能,达到对零部件性能升级的目的。例如,纳米表面工程技术在发动机再制造、机床再制造及装备贵重零部件、难修复零部件维修的应用中,均提升了产品性能,解决了原来无法解决或难以解决的维修难题,取得了良好经济效益和社会效益。采用纳米电刷镀技术再制造斯太尔发动机连杆、凸轮轴、曲轴、缸套等零件,可以显著提高零件表面性能,延长其服役寿命。综合运用纳米电刷镀技术、纳米黏结剂技术及纳米润滑减摩技术可以成功地对表面发生机械损伤的机床零部件实现再制造,并节约维修成本。

纳米表面工程的研究及其在维修和再制造中的运用,将促进高科技维修技术和再制造技术的发展。

三、纳米表面工程与节约能源、资源

据统计,世界钢产量的1/10由于腐蚀而损失,机电产品提前失效原因的70%属于腐蚀和磨损,机电产品制造和使用中大约1/3的能源直接消耗于摩擦磨损。我国机电系统1990年调查27个省市约400个企业,腐蚀损失达116亿元,磨损损失与之相近。1996年石化系统做过调查统计,我国每年腐蚀损失约1800亿元。

纳米表面工程最大的优势是能够借助纳米材料和纳米科技的最新成果及传统表面工程技术,以多种方法制备出性能优于基体材料性能的表面涂层或薄层,其厚度一般从几十微米到几毫米,仅占工件整体厚度的几百分之一到几分之一,却使工件具有了比基体材料更高的耐磨性、抗腐蚀性和耐高温性等。

采用纳米表面工程技术,可以利用较低的成本费用而大幅度地提高产品的性能及附加值,从而获得更高的利润。根据英国科技开发中心的调查报告,英国主要依靠传统表面工程而获得的产值每年超过50亿~100亿英镑,其他工业化国家的情况也基本相同。纳米表面工程技术的发展及推广应用,符合当今国际上“绿色工程”的发展趋势,将可以获得更大的经济效益和社会效益。

四、纳米表面工程与高新技术产业的发展

纳米表面工程可以为高新技术产业的发展提供先进技术工艺支持。纳米表面工程的发展以及纳米材料在表面工程应用中反馈的问题,将为纳米科技的发展提供新目标。

应用气相沉积、磁控溅射等表面工程技术可以制备具有超常规力学性能的薄膜及功能性薄膜。金刚石薄膜、类金刚石薄膜作为一种新型的功能材料,在金属切削加工、超高

速计算机芯片、半导体、微波器件的散热元件以及光学窗口等领域已得到初步应用,并显示出无与伦比的优越性。纳米超硬及硬质薄膜的发展和应用,可以为计算机技术、电子技术等高新技术的发展提供有力的技术支持。利用纳米复合层的隐身性能,把纳米表面工程技术应用于先进的武器装备,提高其作战性能和生存能力,有效促进了高科技军事技术的发展。

同时,航空航天、电工电子、计算机等各领域的高新技术的发展将不断拓宽纳米表面工程的研究领域和应用范围,展现纳米表面工程的作用和价值。纳米表面工程和各领域的高新技术产业的发展相互促进。

五、纳米表面工程与人民生活的改善

纳米表面工程研究及其技术开发应用虽然目前尚处于初期阶段,但是,纳米表面工程技术的应用已经渗入到人民生活的多个方面。纳米颗粒材料应用于表面涂层中,发挥其清洁杀菌、吸收紫外线和红外波及其他功能性能、提高涂层质量和寿命等方面的功效,有效改善人民的生活质量。例如,纳米涂料、纳米薄膜、纳米复合涂层等已经开始应用于建筑、化工、纺织、机械、医疗及生物工程等人民日常生活的多个领域。

第二章 纳米复合镀技术

第一节 概 述

复合镀技术是指采用电镀、电刷镀、化学镀等工艺制备复合镀层(材料)的技术。

广义的复合镀层可以分为两类。一类是两种或两种以上单一材料镀层相互叠加而组成的复合镀层。另一类是不溶性固体颗粒与金属离子共沉积,在金属基镀层中弥散分布不溶性固体颗粒组成的复合镀层。这里说的复合镀技术主要指后一类。本章也仅论述这一类复合镀的有关问题。

复合镀技术是复合电镀、复合电刷镀、复合化学镀等技术的泛称。复合有两层含义:第一层含义是向电镀溶液、电刷镀溶液、化学镀溶液中添加不溶性固体颗粒材料,把这种添加的过程叫做“复合”,第二层含义是指这是一种制备复合材料的新工艺,这种复合材料的特征就是在金属基材料中弥散分布了一定量的不溶性固体颗粒,由于固体颗粒的加入,极大改善了复合镀层的性能。

如果在复合镀技术中添加的不溶性固体颗粒的粒径在纳米尺度(10~100nm),就是说通过复合镀获得的镀层是金属基材料中弥散分布了一定量的纳米尺度的不溶性固体颗粒,那么这种技术称为纳米复合镀技术。

复合电镀技术、复合电刷镀技术、复合化学镀技术各有自己的特点,但又有许多共性的问题。为了叙述的方便,现将共性的问题提炼出来一起研究,然后再就各自的特点分别论述。

纳米复合镀技术是复合镀技术的新发展,具有广阔的应用前景。如果说复合镀技术是电镀、电刷镀、化学镀技术发展史上里程碑性质的标志,那么现代纳米技术与复合镀技术的有机结合,形成的纳米复合镀技术,则是复合镀技术发展史上又一次革命性的创新。它不仅推动了纳米材料在表面工程技术中的应用,也为制备纳米复合材料增添了新鲜工艺。

一、复合镀技术

(一)复合镀技术定义

复合镀技术就是在电解质溶液中加入一种或数种不溶性固体颗粒,利用电沉积或化学沉积或物理沉积的原理,使金属离子被还原的同时,将不溶性的固体颗粒均匀地弥散嵌入在金属基镀层中的方法。

(二)复合镀技术的分类

按照制备复合镀层的原理和工艺,把复合镀技术具体划分为3类。

①复合电镀技术 ②复合电刷镀技术 ③复合化学镀技术。

(三)复合镀技术的特点

①复合镀技术仍保留原电镀、电刷镀、化学镀技术的优点,使用原有设备和工艺,只要采用复合镀溶液并对工艺适当改进即可获得复合镀层。

②复合镀层由两类材料组成。一类是被还原沉积的基质金属,是均匀连续相;另一类是不溶性固体颗粒,它们通常是不连续地分布(弥散)于基质金属之中,称为不连续相。

③凡能稳定存在于镀液中的不溶性固体颗粒都可成为复合镀层的分散相(不连续相)。复合镀层基质金属和不溶性固体颗粒之间有清晰的相界面,它们既能各自保持自身的特性,又能发挥复合镀层的综合性能。

④在同一基质金属的复合镀层中,不溶性固体颗粒的成分、尺寸和含量都可以在较宽的范围内调整,为获得不同性能、不同价格的复合材料,提供了极大的可能性和多样性,这是制备现代复合材料的“裁剪术”。

⑤复合镀技术使用的不溶性固体颗粒的尺寸通常在微米级,大约在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内选择,而纳米复合镀技术使用的纳米不溶性固体颗粒的尺寸大约在 $30 \sim 80 \text{nm}$ 范围内选择。若不溶性固体颗粒直径太小易团聚结块,若颗粒直径太大不易在溶液中悬浮。如在某种情况下需要使用大直径固体颗粒时,可以采用人工布粒的方法进行特殊的复合电沉积。如制造金刚石砂轮、金刚石锉时,就是如此。

(四)复合镀技术的基本原理

目前关于复合镀的机理尚无完善的、权威的理论解释。大量实践研究表明,不溶性固体颗粒与金属离子的共沉积过程大致可分为3个步骤。

①悬浮于复合镀液中的不溶性固体颗粒,通过液相传质,被输送到阴极(工件)表面。该过程往往伴有外力作用,例如机械搅拌、超声波振荡、输液泵供送等。

②不溶性固体颗粒吸附于阴极(工件)表面上。这是一个受多种因素影响的复杂过程,其吸附的程度与不溶性固体颗粒的尺寸、成分、预处理状况有关,也与复合镀液的成分、添加剂、金属离子的含量、性质有关,还与电沉积或化学沉积的工艺条件有关,如电流的大小、电压的高低、温度的高低、机械搅拌力的大小等。

③吸附在阴极上的不溶性固体颗粒被还原的基质金属嵌镶,随着时间的增长和这一过程的持续进行,便形成了复合镀层。

二、纳米复合镀技术

(一)纳米复合镀技术定义

纳米复合镀技术就是在电解质溶液中加入一种或数种纳米尺度的不溶性固体颗粒,并进行充分的分散,使纳米不溶性固体颗粒均匀悬浮在溶液中,利用电沉积或化学沉积的原理,使金属离子被还原的同时,将纳米尺度的不溶性固体颗粒均匀地弥散在金属镀层中的工艺方法。

(二)纳米复合镀技术的特点

①纳米复合镀仍保留原电镀、电刷镀、化学镀的优点,使用原有设备和工艺,只要采用纳米复合镀液即可获得纳米复合镀层。当然在具体施镀过程中,为了使溶液中的纳米不溶性固体颗粒不沉淀,而且更容易到达阴极(工件)表面,不排除使用各类搅拌装置。

②纳米复合镀层由两类材料组成。一类是被还原沉积的基质金属,是均匀连续相;另一类是纳米不溶性固体颗粒。由于对纳米不溶性固体颗粒分散的困难性和纳米固体颗粒的易团聚性,镀层中的一部分不溶性固体颗粒会以微米尺度存在。

③凡能稳定存在于镀液中的纳米不溶性固体颗粒都可以成为纳米复合镀层的分散相(不连续相)。纳米复合镀层中的纳米固体颗粒对镀层的力学性能、摩擦学性能都有明显的贡献。

④在同一基质金属的纳米复合镀层中,纳米不溶性固体颗粒的成分、尺寸、含量、纯度等对纳米复合镀层性能有不同程度的影响。优化这些影响因素可以获得性能/价格比最佳的纳米复合镀层。这也是获得含纳米结构的金属陶瓷材料的有效途径。

⑤ 纳米复合镀技术的关键是制备纳米复合镀溶液。不同材料的纳米复合镀溶液,有不尽相同的纳米复合镀工艺,可获得不同性能的纳米复合镀层。关于纳米复合镀溶液的配制、性能、特点及使用要求等,将在下一节论述。

(三) 纳米复合镀技术的基本原理

纳米复合镀技术是近几年才开始研究的新技术,目前纳米复合镀技术的机理尚无科学的、权威的理论解释。尤其是涉及纳米不溶性固体颗粒在阴极动力学过程中的表现为、作用机理,更无深入的研究,也未见国内外文献报道。

纳米不溶性固体颗粒是如何到达阴极(工件)表面,并在基质金属中弥散分布,有3种不甚成熟的说法,仅供参考。

1. 选择性吸附说

纳米不溶性固体颗粒加入到电解质溶液之后,进行充分的机械复合(超声振动、机械研磨、磁力搅拌等),使纳米不溶性固体颗粒均匀地弥散分布在电解质溶液中。机械复合过程中,一些纳米不溶性固体颗粒就会有选择地吸附电解质中的某些金属正离子。电镀、电刷镀过程中,在电场力的作用下,金属正离子携带着纳米不溶性固体颗粒向阴极(工件)表面运动,到达阴极后发生还原反应,在金属正离子被还原成金属原子的同时,纳米不溶性固体颗粒也被陆续还原的金属原子捕获,并镶嵌在金属基质镀层中。与此同时,由于纳米不溶性固体颗粒十分贴近工件表面,不仅会发生范德华力式的物理吸附,而且由于纳米颗粒自身的特性,富集在纳米颗粒表面的电子还会与工件表面金属或镀层金属上的原子产生化学键的吸附。这也正是纳米复合镀层的结合强度高于普通复合镀层结合强度的推理解释。当然这一解释的科学性还要靠实验验证。

2. 络合包覆说

首先对纳米不溶性固体颗粒进行表面预处理,然后把处理过的纳米不溶性固体颗粒与电解质溶液进行充分的机械复合,同时向复合溶液中加入表面活性剂、络合剂等材料。使复合后的溶液中纳米不溶性固体颗粒与金属正离子同时被络合包覆在一个络合离子团内。在电镀、电刷镀、化学镀时,络合离子团到达阴极(工件)表面后发生还原反应,金属离子被还原成原子的同时,纳米不溶性固体颗粒也就被陆续还原的金属原子所镶嵌。最终形成纳米不溶性固体颗粒在镀层基质金属中的弥散分布。

3. 外力输送说

在电镀、电刷镀、化学镀过程中,采取一定的工艺措施,如使用搅拌器,对复合镀溶液进行搅拌,使复合镀溶液中的纳米不溶性固体颗粒运动起来,在运动中部分到达阴极(工件)表面的纳米不溶性固体颗粒被还原的金属原子捕获,发生共沉积。有时使用输液泵

或镀笔把镀液源源不断的输送到工件表面,镀液中的纳米不溶性固体颗粒随之被输送到工件表面,其中一部分纳米不溶性固体颗粒在工件(阴极)表面被金属原子捕获,发生共沉积。大多数纳米不溶性固体颗粒又回到溶液中。化学镀中,需把镀液加热到一定温度,对镀液加热会促进镀液中纳米不溶性固体颗粒的运动,有利于共沉积。

当然外力输送的力要适度。例如搅拌力太弱,输送到工件表面的纳米不溶性固体颗粒太少,不利于共沉积。而如果搅拌力太大,镀液中的纳米不溶性固体颗粒受外力太大,运动过于激烈,到达工件表面的纳米不溶性固体颗粒还没来得及与金属共沉积,就在外力作用下又从工件表面上掉下来,回到溶液中,反而不利于共沉积。

纳米不溶性固体颗粒与金属原子的共沉积是一个复杂的过程。以上说法,各有其一定的道理,也都有其明显的不充分。因此,共沉积的过程,可能3种说法的情况会同时发生,是共同作用的结果。也可能是在某一特定工艺条件一种或某两种说法起主要作用。虽然目前这一切还都没有得到充分的证实。然而,我们围绕这3种说法采取的工艺措施毕竟产生了良好的效果。

第二节 纳米复合镀溶液

一、概述

纳米复合镀溶液与普通复合镀溶液的根本区别就在于将溶液中复合的微米尺度材料改变为纳米尺度材料。复合材料尺度的这一变化,给镀液的配制带来一系列困难,而成功配制出的纳米复合镀溶液,又给复合镀技术带来一系列优点,可以说是复合镀技术里程碑性质的进展。因此,对纳米复合镀溶液提出适当的要求,并对该溶液具备的特点进行描述就显得十分重要。

二、纳米复合镀溶液的配制工艺

纳米复合镀溶液的配制工艺过程如图 15-2-1 所示。首先应当根据镀种和对镀层材料的要求,选择基质镀液,然后对镀液的理化性能进行调整。同时根据对镀层性能的要求,选择纳米不溶性固体颗粒的成分、尺寸、性能,并对其进行预处理。然后将经过预处理的纳米不溶性固体颗粒,按一定比例加入到基质镀液中并进行充分的复合处理,直

至将加入到镀液中的纳米不溶性固体颗粒的团聚真正打开,使其保持规定的纳米尺寸,并在镀液中均匀悬浮。最后对镀液进行性能检测,获得合格的纳米复合镀溶液。

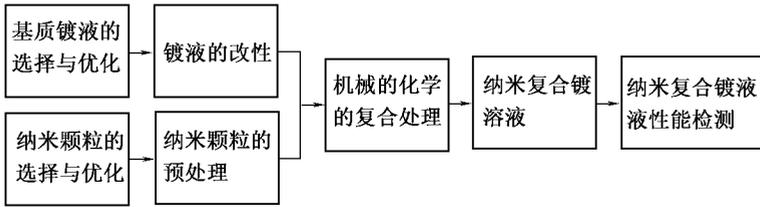


图 15-2-1 纳米复合镀溶液配制工艺过程

三、纳米不溶性固体颗粒的选择原则

① 纳米不溶性固体颗粒的尺寸通常在 30~80nm 范围内为宜,有利于在溶液中悬浮,有利于与金属原子共沉积,有利于在镀层中弥散分布,有利于发挥镀层材料中纳米颗粒的独特作用。

② 纳米不溶性固体颗粒材料化学稳定性好,不与镀液发生化学反应,如不被镀液腐蚀、溶解或生成其他物质。

③ 纳米不溶性固体颗粒易于清洗、改性,在复合过程中,易于打破团聚。

④ 纳米不溶性固体颗粒材料具有优良的理化性能、力学性能、摩擦学性能,如高硬度或高耐磨性、低摩擦系数、耐高温、耐高寒、与基体金属膨胀系数相宜等。

⑤ 纳米不溶性固体颗粒材料成分纯度要高,不含其他杂质,颗粒直径要均匀,颗粒直径分布概率应大于 80%。

⑥ 纳米不溶性固体颗粒材料来源广泛,成本不高,便于推广应用。

四、对纳米复合镀溶液的要求

纳米复合镀溶液应以普通常用电镀、电刷镀、化学镀溶液为基液,与纳米不溶性固体颗粒、表面活性剂、分散剂等材料复配而成,对其具体要求如下。

① 溶液中要富含纳米不溶性固体颗粒,其添加比例可达 20~50g/L,纳米不溶性固体颗粒的直径通常在 30~80nm。

② 纳米不溶性固体颗粒在溶液中能均匀悬浮,溶液长时间搁置后,纳米不溶性固体颗粒不团聚、不沉淀。

③ 溶液具有良好的理化性能,使用普通的复合镀工艺及工艺装备,就能完成纳米复合镀,对操作者不增加更多的技术要求。

④纳米不溶性固体颗粒容易与溶液中的金属离子共沉积,沉积速度不低于普通复合镀。纳米不溶性固体颗粒能在镀层中均匀弥散,不能出现因添加纳米不溶性固体颗粒造成镀层性能下降的情况,也不能出现因添加纳米不溶性固体颗粒影响镀层厚度的情况。

⑤溶液无毒、无腐蚀、不燃烧、不爆炸,只要不污染,就可反复使用。

⑥溶液配制成本不宜高,能配置多种纳米材料的纳米复合镀溶液,尤其要能配制廉价纳米材料的纳米复合镀溶液,以获得性价比高、宜于推广应用的 effects。

五、纳米复合镀溶液的特点

①溶液中纳米不溶性固体颗粒含量高,能均匀悬浮在溶液中,长时间不团聚,不沉淀。

②仍保持普通复合镀溶液的优点,无毒性(不含各类氰化物)、无腐蚀、不燃烧、不爆炸,便于操作者使用,便于携带。

③镀积速度快,容易实现纳米不溶性固体颗粒与溶液中的金属离子共沉积,形成弥散分布的金属基复合镀层。

④不需增添或更换新工艺装备,使用普通复合镀工艺装备及工艺参数,使用纳米复合镀溶液,即可获得性能优异的纳米复合镀层。

⑤复合镀过程中,无需调整溶液金属离子浓度和纳米颗粒含量,当溶液消耗一定量后,只需适量加入新溶液即可继续使用。

⑥纳米复合镀溶液性价比高,由纳米复合镀层性能提升获得的效益远远大于溶液因添加纳米颗粒而提升的成本。由纳米复合镀层性能提升而解决的关键技术问题或拓宽应用领域带来的效益,更无法用简单的性价比来衡量。

六、纳米复合镀溶液的性能

(一) 纳米复合电刷镀溶液在室温下的性能

纳米复合电刷溶镀液一般在室温下保存、在室温下初始使用,因此了解镀液在室温下的性能参数十分重要。表 15-2-1 给出了几种常用纳米复合电刷镀溶液在室温下的性能。

表 15-2-1 几种常用纳米复合电刷镀溶液与普通电刷镀溶液在室温下的性能

溶液种类		密度/ $g \cdot cm^{-3}$	pH 值	电导率/ $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$
普通	快镍	1.170	7.51	92.275

溶液种类		密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	pH 值	电导率/ $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
复合电制 镀溶液	n - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$	1.172	7.46	95.731
	n - ZrO_2/Ni	1.171	7.56	87.322
	n - TiO_2/Ni	1.171	7.53	88.934
	n - SiO_2/Ni	1.171	7.47	93.773

(二) 纳米复合电刷镀溶液性能与温度的关系

纳米复合镀溶液中含有大量正离子、酸根离子等,溶液性能与其离子活动特性相关,因此与温度密切相关。

图 15-2-2 为几种镍基纳米复合电刷镀液 pH 值与温度的关系曲线。可以看出,加入不同的纳米不溶性固体颗粒材料对电刷镀溶液 pH 值影响不大,但是随着温度升高,复合电刷镀溶液 pH 值呈线性明显下降。这是因为镀液主盐是强酸弱碱盐 NiSO_4 ,随温度升高,镍盐水解度增大, H^+ 浓度增大,pH 值减小。

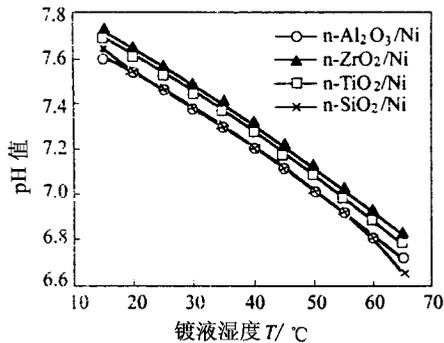


图 15-2-2 几种镍基纳米复合电刷镀液 pH 值与温度的关系

图 15-2-3 为几种镍基纳米复合电刷镀溶液电导率随温度变化的关系曲线。可以看出,随温度升高,纳米复合电刷镀溶液的电导率呈直线规律增大。

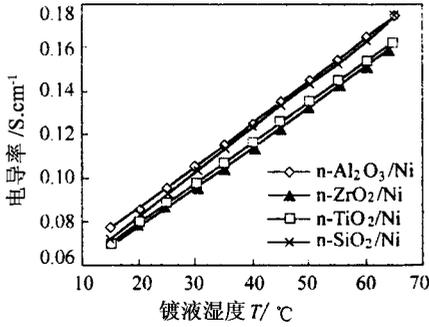


图 15-2-3 几种镍基纳米复合电刷镀液电导率与温度的关系曲线

(三) 电刷镀过程中纳米复合电刷镀溶液性能的变化

在实际电刷镀中, 随电刷镀过程的进行, 纳米复合电刷镀溶液中金属离子和纳米颗粒不断消耗, 电刷镀溶液温度也不断升高, 这些因素的变化引起纳米复合电刷镀溶液性能发生变化。图 15-2-4 给出了几种镍基纳米复合电刷镀液体系的 pH 值和电导率与电刷镀时间的关系[分别见图 15-2-4(a)和图 15-2-4(b)], 它反映出在电刷镀过程中, 随电刷镀时间的增长复合镀溶液的 pH 值减小、而电导率增大。

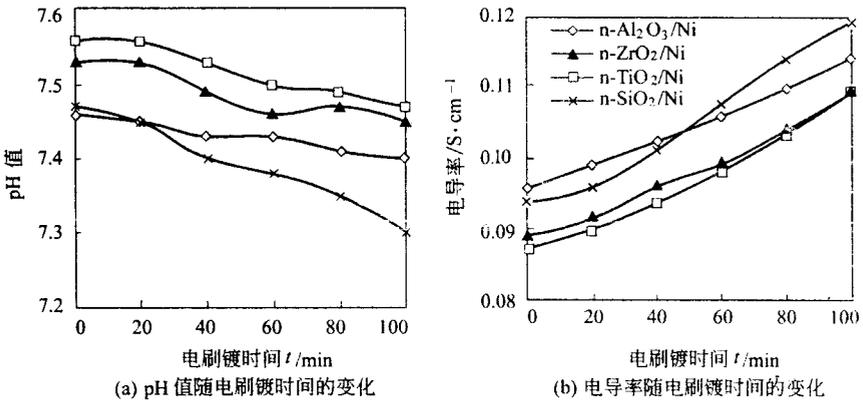


图 15-2-4 几种镍基纳米复合电刷镀液 pH 值和电导率与电刷镀时间的变化关系

七、常用纳米复合电刷镀溶液体系

常用的纳米复合电刷镀溶液的基质镀液主要包括镍系、铜系、铁系、钴系等单金属电刷镀溶液及镍钴、镍钨、镍铁、镍磷、镍铁钴、镍铁钨、镍钴磷等二元或三元合金电刷镀溶液。

所加入的纳米不溶性固体颗粒可以是单质金属或非金属元素,如纳米铜、石墨、纳米碳管、纳米金刚石等,也可以是无机化合物,如金属的氧化物($n - \text{SiO}_2$ 、 $n - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $n - \text{TiO}_2$ 、 $n - \text{ZrO}_2$)、碳化物($n - \text{TiC}$ 、 $n - \text{SiC}$ 、 $n - \text{WC}$)、氮化物($n - \text{BN}$ 、 $n - \text{TiN}$)、硼化物($n - \text{TiB}_2$)、硫化物($n - \text{MoS}_2$ 、 $n - \text{FeS}$)等,还可以是有机化合物,如聚氯乙烯、聚四氟乙烯、尼龙粉等。表 15-2-2 列出了纳米复合电刷镀溶液体系。表 15-2-3 列出了比较成熟的几种纳米复合电刷镀溶液体系。

表 15-2-2 纳米复合电刷镀溶液体系

基质金属	纳米不溶性固体颗粒
Ni、Ni 基合金	Cu、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ThO_2 、 SiO_2 、 SiC 、 B_4C 、 Cr_3C_2 、 TiC 、 WC 、 BN 、 MoS_2 、金刚石、PTFE(聚四氟乙烯)
Cu	Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 SiC 、 ZrC 、 WC 、 BN 、 Cr_2O_3 、PTFE
Fe	Cu、 Al_2O_3 、 SiC 、 B_4C 、 ZrO_2 、 WC 、PTFE
CO	Al_2O_3 、 SiC 、 Cr_3C_2 、 WC 、 TaC 、 ZrB_2 、 BN 、 Cr_3B_2 、PTFE

表 15-2-3 较成熟纳米复合电刷镀溶液体系

基质镀液	纳米不溶性固体颗粒
快速 Ni 镀液	Cu、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 SiC 、金刚石

纳米不溶性固体颗粒的选择主要是根据复合镀层的用途、镀液的种类、电刷镀工艺来选择其种类、粒度和加入量。

第三节 纳米复合镀层

一、纳米复合镀层的形成机理

纳米复合镀层的形成是一个复杂的电沉积或化学沉积过程,对其机理尚无深入的研究。根据有关参考资料可以归纳为几个主要步骤。

①纳米复合镀液中的金属正离子到达阴极(工件)表面,镀液中的纳米不溶性固体颗粒也随之到达工件表面,在双电层(电场力)的作用下,水化的金属离子一方面要失去水

化膜,另一方面向阴极表面迁移,失水后的金属离子中空闲价电子的能级得到提高,并与阴极表面上电子的能级接近,创造了电子转移的必要条件。纳米不溶性固体颗粒在范德华力的作用下也进一步靠近表面。

②金属水化离子在阴极放电(获得电子),被还原成吸附原子,实质上是电子在阴极上与金属离子间的跃迁,完成了电子从阴极界面向电解液界面的转移,使脱水的离子获得电子形成失水的吸附原子。吸附原子还与纳米不溶性固体颗粒互相吸附、镶嵌、堆积,形成结晶。

③金属吸附原子与最靠近基体金属晶格上的原子发生置换,即镀层金属晶格上的原子跃迁到基体金属晶格上,基体金属晶格上的原子跃迁到镀层金属的晶格上,形成置换固溶体,置换现象只发生在镀层与基体的界面上。

④形成置换固溶体的必要条件是镀层金属与基体金属的晶格类型一致或有相同的晶面(如同为面心立方或同为体心立方晶格),晶格常数相同或相近,原子半径相近,便于跃迁置换,镀层金属与基体金属原子互相置换的越多,镀层与基体金属的结合强度越高(当两者之间的原子可以任意置换时,称为无限置换固溶体;当受某些因素约束,不能任意置换时,称为有限置换固溶体)。纳米不溶性固体颗粒弥散分布在镀层基质中,它对镀层金属原子和基体金属原子只有吸附作用,而不能发生置换。

⑤随着纳米复合镀过程的进行,镀液中的金属正离子不断在阴极(工件)表面上被还原,纳米不溶性固体颗粒不断被镶嵌在镀层中,纳米复合镀层不断加厚。最终形成一定厚度、与基体结合强度较高、纳米不溶性固体颗粒弥散分布的纳米复合镀层。

在纳米复合电镀和纳米复合化学镀过程中,镀层金属的结晶是连续进行的,形成的镀层基质金属是连续相,被牢固镶嵌的纳米不溶性固体颗粒是不连续相。

而在纳米复合电刷镀过程中,由于纳米复合电刷镀的工艺特点,是刷镀笔与工件要保持一定的相对运动速度,因而纳米复合电刷镀溶液中的金属正离子,仅在刷镀笔(阳极)与工件(阴极)接触的部位被还原。当刷镀笔移开时,这里的还原过程即终止,只有当刷镀笔重新移回到这里时,这里的金属正离子还原过程才继续进行。因此,纳米复合电刷镀镀层是断续结晶形成的。这种镀层具有超细晶结构,高密度位错,大量的孪晶和其他晶体缺陷。纳米不溶性固体颗粒的弥散镶嵌起到了强化镀层的作用。

二、纳米复合镀层的组织

使用纳米复合镀技术制备的纳米复合镀层,其表面形貌、组织和性能与基质镀液、加入的纳米不溶性固体颗粒直径以及电刷镀工艺参数的选择有关。

下面以 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 纳米复合电刷镀层为例,介绍纳米复合电刷镀层的表面形貌和组织特征。

(一) 纳米复合电刷镀层的表面形貌

与金属电刷镀层组织相比较,纳米复合电刷镀层组织更加细小、致密,其镀层表面粗糙度小。图 15-2-5 为扫描电镜 (SEM) 观察的快镍电刷镀层和两种纳米复合电刷镀层的表面形貌。其中,图 15-2-5(a) 为快镍电刷镀层,图 15-2-5(b) 和 15-2-5(c) 分别为镀液中纳米不溶性固体颗粒含量为 10g/L 和 30g/L 的 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合镀层。可以看出,快镍电刷镀层表面形貌为菜花状, $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层比快镍电刷镀层的表面颗粒细小,表面更光洁。比较图 15-2-5(b) 和图 15-2-5(c) 可以看出, $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层的组织随着镀液中纳米不溶性固体颗粒含量增大而变得更加细小、致密。

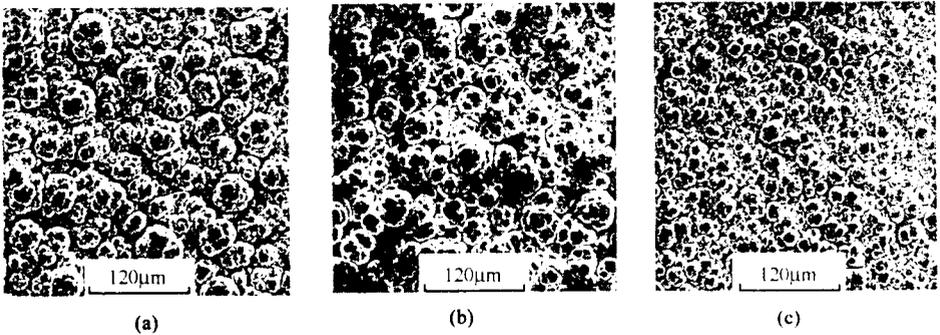


图 15-2-5 镀层的表面形貌

(a) 快镍电刷镀层表面形貌 (b) $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层表面形貌(镀液中含 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10g/L);

(c) $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层表面形貌(镀液中含 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 30g/L)

(二) 纳米复合电刷镀层的断面形貌

图 15-2-6 是纳米复合电刷镀层的横断面结构。该图是在 20 号钢表面先电刷镀特镍打底层,再电刷镀 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合镀层后,所观察到的镀层的横断面形貌。由图 15-2-6 可见,纳米复合电刷镀层与特镍打底层间基本不存在裂纹和孔隙等缺陷,整个纳米复合电刷镀层与基体金属表面不仅结合很好,而且甚至基体金属表面的初始凹坑、沟槽、裂纹等缺陷处也被电刷镀层填满,形成了良好的镶嵌,提高了镀层与基体的结合强度。

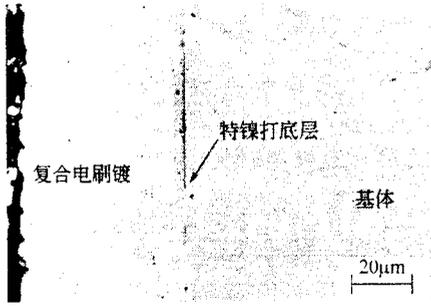


图 15-2-6 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层的横断面

(三) 纳米复合电刷镀层组织的结构特征

由 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层的微观组织分析发现,其镀层由基质 Ni 金属和大量弥散分布的 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒构成。图 15-2-7 为镀液中纳米颗粒含量为 20g/L 的 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层的透射电镜 (TEM) 照片,其中图 15-2-7(a)和图 15-2-7(b)为透射电镜明场像,图 15-2-7(c)为图 15-2-7(b)中 A 区域的选区电子衍射花样。图 15-2-7(a)和图 15-2-7(b)中白色箭头所指颗粒及其他灰色颗粒状物为 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒,可以看出,在基质 Ni 中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒均匀弥散分布,并且 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒与基质 Ni 之间结合紧密,界面处不存在明显缺陷。图 15-2-7(c)为非晶电子衍射花样,这可以说明 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层中还含有一些非晶态的镍。

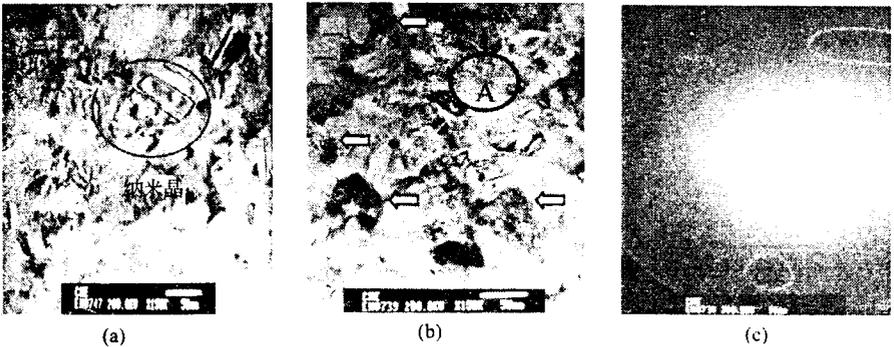


图 15-2-7 纳米颗粒在 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层的分布

(a)和(b)复合电刷镀层的透射电镜明场像 (c)A 区电子衍射花样

$n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层的组织由微晶、纳米晶和非晶组成。其中微晶 Ni 为基质相, $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒为弥散相, $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒在基质 Ni 中弥散分布,同时含有一定量的 Ni 纳米晶和非晶,其量化的比例有待进一步研究。

三、纳米复合镀层的性能

纳米复合电刷镀层中由于存在大量的硬质纳米颗粒,且组织细小致密,因此其硬度、耐磨性、抗疲劳性能、耐高温性能等均比相应的金属电刷镀层好。下面,对纳米复合电刷镀层的硬度、结合强度、耐磨性、抗疲劳性能、耐高温性能进行简单的介绍。

(一) 纳米复合电刷镀层的硬度

硬质纳米颗粒的加入可以显著提高电刷镀层的硬度,且复合镀层的硬度随镀液中加入纳米颗粒量的增加而增高,复合镀层的硬度存在极大值。图 15-2-8 为 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层显微硬度随镀液中的纳米颗粒含量变化的曲线。可以看出,在镀液中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒含量为 30g/L 时, $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀层的显微硬度达到极大值,约为快镍电刷镀层的 1.5 倍。表 15-2-4 给出了纳米颗粒含量优化条件下几种镍基纳米复合电刷镀层的硬度。

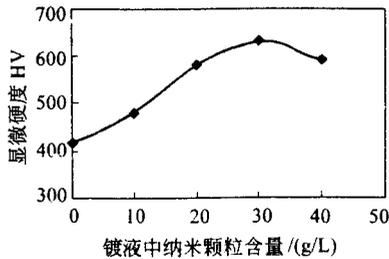


图 15-2-8 镀层显微硬度与镀液中纳米颗粒含量关系

表 15-2-4 几种镍基纳米复合电刷镀层的硬度

镀层体系	$n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$	$n\text{-TiO}_2/\text{Ni}$	$n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$	$n\text{-ZrO}_2/\text{Ni}$	$n\text{-SiC}/\text{Ni}$	$n\text{-Dia}/\text{Ni}$
硬度 HV	660 ~ 700	580 ~ 640	650 ~ 690	630 ~ 680	600 ~ 640	610 ~ 650

(二) 纳米复合电刷镀层的结合强度

为了提高电刷镀层的结合强度,在电刷镀工作镀层前一般均需制备打底层。在纳米复合电刷镀技术中,也必须制备打底层。同时,试验测得,纳米复合电刷镀层的结合强度大于普通金属电刷镀层。图 15-2-9 是采用冲击法测得的几种电刷镀层的临界载荷。临界载荷越大,说明电刷镀层的结合强度越高。由图 15-2-9 可以看出:未打底层的电刷镀层结合强度低,经打底后,电刷镀层的结合强度大幅度提高;复合电刷镀层的结合强度明显大于普通电刷镀层;复合电刷镀层的结合强度还与加入的纳米颗粒种类有关, $n\text{-}$

SiC/Ni 复合电刷镀层的结合强度大于 $n - Al_2O_3/Ni$ 纳米复合电刷镀层。

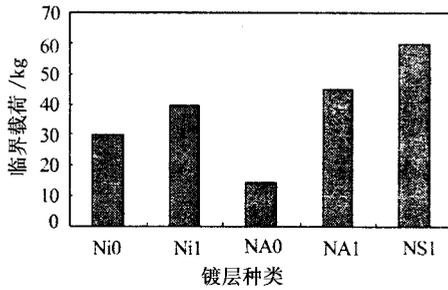


图 15-2-9 冲击法测试的不同电刷镀层的临界载荷

Ni0 和 Ni1 为未经和经过特镍打底的快镍镀层 ;NA0 和 NA1 为未经特镍和经过特镍打底的 $n - Al_2O_3/Ni$ 纳米复合镀层 ;NS1 为特镍打底的 $n - SiC/Ni$ 纳米复合镀层

(三) 纳米复合电刷镀层的耐磨性

纳米复合电刷镀层的耐磨性能是影响复合镀层实用性的重要因素。复合电刷镀层的耐磨性除与电刷镀工艺参数(电压、电流、温度、相对运动速度等)和基质镀液种类有关外,还与所加入纳米颗粒种类及其含量等因素有关。

图 15-2-10 为 $n - Al_2O_3/Ni$ 复合电刷镀层的磨损失重与镀液中纳米颗粒含量的关系。磨损失重越小,电刷镀层的耐磨性越好。由图 15-2-10 可以看出,由于纳米颗粒的加入,复合电刷镀层的耐磨性明显优于快镍刷镀层。在镀液中 $n - Al_2O_3$ 颗粒含量为 20g/L 时, $n - Al_2O_3/Ni$ 复合电刷镀层的耐磨性最好,比快镍电刷镀层提高约 1.5 倍。以快镍电刷镀层的相对耐磨性为 1,表 15-2-5 给出了几种镍基纳米复合电刷镀层的相对耐磨性。

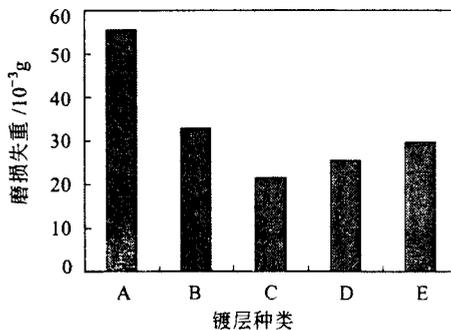


图 15-2-10 磨损失重与镀液中纳米颗粒含量的关系

A—快镍镀层 ;B、C、D、E—镀液中纳米 Al_2O_3 颗粒含量分别为 10g/L、20g/L、30g/L、40g/L 时的复合镀层

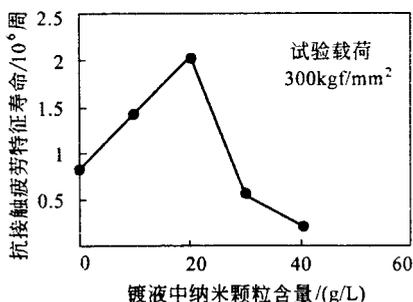
表 15-2-5 几种镍基纳米复合电刷镀层的相对耐磨性

镀层体	快 Ni	n-Al ₂ O ₃ /Ni	n-TiO ₂ /Ni	n-SiO ₂ /Ni	n-ZrO ₂ /Ni	n-SiC/Ni	n-Dia/Ni
相对耐磨性	1	2.2~2.5	1.9~2.2	2.0~2.4	1.5~2.0	1.6~2.0	1.4~1.8

注:以快镍电刷镀层的相对耐磨性为 1.0。

(四) 纳米复合电刷镀层的抗接触疲劳性能

电刷镀层的抗接触疲劳性能是指其抵抗循环载荷作用下破坏的能力。它与电刷镀层的硬度、结合强度、内聚强度、应力状态均有密切关系。纳米复合刷镀层的抗接触疲劳强度直接受电刷镀工艺参数(电压、电流、温度、相对运动速度等)、基质镀液种类和纳米颗粒种类及含量等因素的影响。图 11-2-11 为 n-Al₂O₃/Ni 复合电刷镀层的抗接触疲劳特征寿命(载荷 300kgf/mm²)^① 与镀液中纳米颗粒含量的关系。纳米颗粒含量为 0 的电刷镀层是普通快镍镀层。抗接触疲劳特征寿命越长,说明镀层的抗接触疲劳性能越好。可以看出,普通快镍电刷镀层的抗接触疲劳性能较差,其抗接触疲劳特征寿命仅为 10⁵ 周次,n-Al₂O₃/Ni 复合电刷镀层的抗接触疲劳性能可达 10⁶ 周次;在 n-Al₂O₃ 纳米颗粒含量为 20g/L 时,n-Al₂O₃/Ni 复合电刷镀层的抗接触疲劳性能最好,其抗接触疲劳特征寿命可达到 2×10⁶ 周次。但是,此后,随着纳米颗粒含量的增加,其抗接触疲劳性能急剧下降。表 15-2-6 为多次试验测试得到的几种镍基纳米复合电刷镀层在不同试验载荷条件下的抗接触疲劳特征寿命。结果表明,纳米复合电刷镀层的抗接触疲劳性能与加入的纳米颗粒材料种类有关,随试验载荷增大,纳米复合电刷镀层的抗接触疲劳寿命缩短。

图 15-2-11 n-Al₂O₃/Ni 复合电刷镀层的抗接触疲劳性能

① 1kgf=9.80665N,下文同。

表 15-2-6 几种纳米复合电刷镀层的抗接触疲劳特征寿命/ 10^6 周次

刷镀层体系	300 kgf/mm ² 试验载荷	400 kgf/mm ² 试验载荷
快镍	1.20	0.92
n - Al ₂ O ₃ /Ni	1.98	1.20
n - SiO ₂ /Ni	1.48	1.34
n - TiO ₂ /Ni	1.47	0.94
n - ZrO ₂ /Ni	1.55	—

注 : 1. 镀液中纳米颗粒含量为 20g/L。

2. 1kgf = 9.8N。

一定种类、一定含量的纳米颗粒能有效提高纳米复合电刷镀的抗接触疲劳性能, 纳米颗粒对复合电刷镀层抗接触疲劳性能的影响可能存在如下机制: ①纳米颗粒的存在使得复合电刷镀层金属组织更加细小致密, 其中存在大量晶界, 对镀层起到晶界强化作用; ②复合电刷镀层中弥散分布着大量纳米颗粒硬质点, 对复合电刷镀层起到弥散强化作用。在接触疲劳循环载荷作用下, 纳米复合电刷镀层中产生疲劳裂纹, 镀层金属中的大量细小晶界和弥散分布的纳米颗粒能有效阻碍疲劳裂纹的扩展, 从而提高其抗接触疲劳性能。但是, 当镀液中纳米颗粒含量很高时, 由于电刷镀液分散能力的限制, 镀液中可能存在纳米颗粒团聚体, 这些团聚的纳米颗粒沉积在复合电刷镀层中很可能引发初始微裂纹, 从而导致复合电刷镀层性能下降。有关这些机理的推断, 尚无足够的实验证据, 需进一步深入研究分析。

(五) 纳米复合电刷镀层的抗高温性能

复合电刷镀层中的纳米颗粒可以有效阻碍涂层中的位错运动和微裂纹扩展, 因此可在一定程度上对涂层所受载荷起到支撑作用, 这直接表现为其高温硬度和高温耐磨性等性能的提高。

图 15-2-12 给出了几种电刷镀镀层的硬度与温度的关系。图中曲线表明, n - Al₂O₃/Ni、n - SiC/Ni 和 n - Dia/Ni (金刚石) 3 种复合电刷镀层的硬度在各个温度下均高于快镍电刷镀层; 快镍电刷镀层的硬度在高于 200℃ 后即快速降低, 当温度达 300℃ 时, 其硬度 HV 仅为 250 左右; 几种复合电刷镀层的硬度直到温度达 400℃ 时才表现出下降趋势, 在 500℃ 时, n - Al₂O₃/Ni 复合电刷镀层的硬度仍高达 HV450 左右。

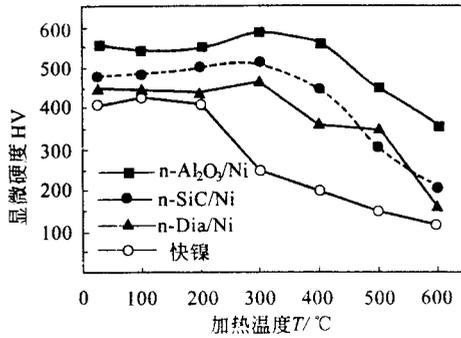


图 15-2-12 电刷镀镀层硬度与温度关系

图 15-2-13 分别给出了快镍电刷镀层和几种纳米复合电刷镀层在相同试验条件下磨痕深度随温度的变化曲线。图 15-2-13 表明在相同温度下,纳米复合电刷镀层的磨痕深度小于快镍电刷镀层的磨痕深度。这说明,由于纳米颗粒的加入,提高了纳米复合电刷镀层的高温耐磨性能。400℃时的复合电刷镀层的磨痕深度小于室温和 200℃时的磨痕深度,这是由于复合电刷镀层在 400℃条件下发生了再强化现象。同时,复合电刷镀层的高温耐磨性能与所用纳米颗粒种类有关。添加不同纳米颗粒的几种复合电刷镀层的耐磨性能由高到低的顺序排列为: n-Al₂O₃/Ni、n-SiC/Ni 和 n-Dia/Ni(金刚石)。

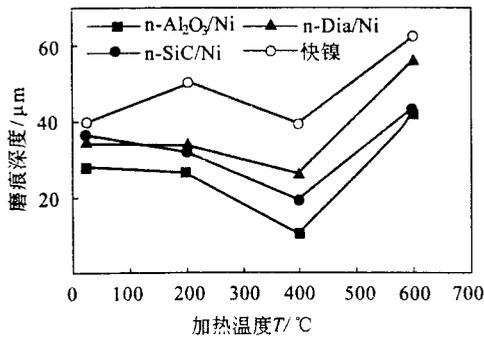


图 15-2-13 电刷镀镀层磨痕深度与温度的变化曲线

一般的,金属电刷镀层只适宜在常温下应用。而纳米复合电刷镀层尤其是纳米 n-Al₂O₃/Ni 复合电刷镀层在 400℃时仍具有较高硬度和良好的耐磨性,可以在 400℃条件下工作。

四、纳米复合镀层的结合机理

纳米复合镀层与基体金属的结合是一个复杂的动力学过程,现在还无法完整的说清

其结合机理 ,但就其界面的结合形式 ,可分述如下。

(一)机械镶嵌产生的结合

利用基体金属表面粗糙度而造成的镶嵌作用来实现镀层金属与基体金属的结合 ,称为机械镶嵌作用产生的结合 ,简称机械结合 ,主要有 :

1. 基体金属表面加工痕迹造成的机械镶嵌

基体金属由于机械加工过程或其他原因形成许多较小间距和微小峰谷的微观凹凸不平(零件表面粗糙度) ,这些起伏不平的痕迹使镀层的整体能够较稳固的卡夹其间 ,起到一种镶嵌作用。

2. 活化工序刻蚀后的微坑产生的机械镶嵌

活化工序实质上是一种电化学刻蚀过程 ,从微观上看 ,刻蚀后的基体金属表面会产生许多均匀分布的小坑。这些坑 ,特别是外表小里面大的坑 ,在电刷镀时 ,由于镀液的分散能力和均镀能力可以把这些微坑都填补起来 ,把镀层整体十分牢固地镶嵌在基体金属表面上。

(二)物理接触产生的结合

物理接触是作用物质间有互相接触而产生电子相互交换过程 ,这是任何化学、电化学反应的必要条件 ,同时在物理接触的过程中 ,化学变化或物理变化也会对接触结果产生影响。由物理接触直接产生的结合称为物理结合 ,主要是范德华力和镀层与基体金属间原子(或分子)的扩散。

范德华力普遍存在于各种分子之间 ,是分子与分子之间十分接近时具有的相互作用力。当分子之间距离为 0.1nm 时表面为斥力 ,其后随距离的增加大约在 5nm 时表现为引力。当大于 10nm 后可忽略不计。当镀层金属经过电化学反应沉积在基体金属表面时 ,两种金属物质外层电子的相互变换就开始发生 ,范德华力就出现在不同金属的接近分子之间。在两种金属的界面上 ,这种力同样存在 ,并且对物理接触产生的结合强度起重要作用。

扩散是由于微粒(分子或原子)的热运动而产生的物质迁移现象。不同固体之间也存在着原子(或分子)扩散现象。例如 ,在表面粗糙度不平之处 ,原子具有的能量要比平整之处原子的能量大 ,即这些地方的表面能高于整体的平均表面能 ,由于物体内部结构总有趋向于稳定动平衡的趋势 ,故使这些地方的原子具有了流动的趋势 ,以致会产生一定的塑性流动。在温度不同、原子或分子的质量不同、电场存在等物理条件的影响下 ,使高能量的原子作热运动而向低能量处产生迁移 ,由此达到固体表面能的动平衡。扩散的结果 ,是微粒在物体界面能较低处进入晶体晶格 ,与该处金属形成固溶体组织。由于原

子(或分子)所具有的能量、运动状态、所处位置等因素的影响,扩散结果并不是获得较高结合强度的主要原因。

(三) 电化学行为产生的结合

电解液中的金属离子经过电化学作用还原为金属原子,继而形成镀层,与基体金属牢固地结合在一起,这就是电化学行为产生的镀层金属与基体金属的结合。

1. 金属键合

镀层金属与基体金属一般都是不同化学成分的固体,在它们的界面上,每个镀层原子都与一些基体原子按照一定规律组成一定形式的晶格。这些原子绝非简单堆砌在一起的,而是随原子得失电子存在着强烈的相互作用,这种作用力称为化学键。在金属晶体中的原子与自由电子所形成的化学键称为金属键。金属键合的强度决定于两种界面的晶体结构和晶面性质,而镀层结合强度则主要取决于键合的强度。

2. 固溶体

合金晶格点阵包含两个元素的原子,但晶格中原子的排列形式仍属于两个元素中的任一种,并不组成新的晶格结构,这种晶体结构称为固溶体。在镀层与基体两种金属的界面之间,固溶体仍能保持与基体金属相同的晶体结构,但由于合金中含量较少组元原子的溶入,会引起晶格畸变和晶格常数的变化。

固溶体依溶入原子所处的位置可形成间隙固溶体和置换固溶体:原子半径小于 0.1nm 的元素,如 H、O、N、C、B 等可处在基体金属晶体结构的间隙处形成前者;而原子半径较大的组元,只能置换基体原子而位于晶体结构的结点上形成后者。

由于一般晶体结构的间隙很小,溶入的原子会造成强烈的晶格畸变,因此间隙固溶体的溶解度总是有限的,置换固溶体可分为无限置换和有限置换两种固溶体,例如 Cu-Ni 合金就是无限置换固溶体,Al-Fe 合金则只能成为有限置换固溶体。影响固溶体类型的基本因素是原子的尺寸、晶格的点阵形式和常数、元素的电化学性质等。

形成置换固溶体的基本条件可归纳如下:元素序号相近;原子半径相近;晶格类型相同;晶格常数相近。能同时满足上述条件即可形成无限置换固溶体,部分满足上述条件即可形成有限置换固溶体,不能满足上述条件则不能形成置换固溶体。例如 Cu 与 Ni 能同时满足 4 个条件,故可形成无限置换固溶体;而 Al 与 Fe 只能有限的满足上述条件,故只能形成有限置换固溶体。

综上所述,在镀层与基体金属的结合强度上,主要是电化学结合的贡献,其次才是机械结合和物理结合,这 3 种结合的共同作用,就是电刷镀镀层的结合机理。

(四) 纳米颗粒特性产生的结合

纳米复合电刷镀获得的镀层的结合强度高于不含纳米不溶性固体颗粒镀层的结合

强度,这已是不争的事实。但纳米复合镀层与基体金属结合强度提高的幅度受多种因素的影响,尚无规律性的认识。结合强度提高的原因,可能是纳米材料的小尺寸效应,但目前还拿不出有说服力的证据,更无量化的表述。

(五)提高镀层与基体金属结合强度的途径

提高镀层与基体金属结合强度的途径要依据结合机理,正确把握施镀工艺的各个环节。

1. 合理选择施镀工艺参数

金属键是镀层与基体金属结合中最主要的一类力,不仅镀层与基体金属在彼此的界面处是靠这类力结合,而且在镀层增厚过程中,金属晶格的长大也是靠这类力结合。从电化学结晶原理来看,电刷镀工艺参数即电刷镀电流密度、电刷镀时间、相对运动速度、镀液与基体金属表面温度,和电刷镀溶液技术参数即溶液浓度、pH值、电导、溶液组分与络合物性质等因素对金属键合程度影响最大,因为上述因素决定着镀层晶格生成的主要历程,对镀层组织结构影响极大,所以工艺和技术参数选择失当,是造成结合强度差的主要原因之一。

2. 提高基体金属表面和镀液的清洁程度

被镀基体金属表面不清洁和镀液不干净都会降低镀层与基体金属的结合强度,甚至根本沉积不上镀层。这是因为,镀液是由多种无机物和有机物按一定的配比配制而成,并在电场效应下沉积为镀层,其结合主要靠电化学作用以及其他结合的作用,当镀液中或基体金属表面上的夹杂杂质增多时,在同样电场效应下,自然使化学键的强度降低,甚至阻隔镀层的生长。

3. 提高被镀基体金属表面预处理质量

从镀层与基体金属的机械结合来讲,基体金属表面状态对其影响甚大。很多研究资料甚至把机械结合看作是镀层与基体结合强度高的主要原因。事实也证明,基体金属表面不经预处理无法在此后的工艺程序下形成结合强度好的镀层,预处理失当形成不了高质量的镀层。预处理良好的基体金属表面,在预处理后会使其表面粗糙度增大,这是产生良好机械结合的基础,在此基础上,选择正确的电刷镀工艺参数、镀液技术参数和清洁的镀液,可以得到结合强度优良的镀层。相反,电净处理不当,表面油膜未除尽,使镀层与基体两种金属间无法形成金属键合,会造成镀层的剥离。活化不足会在钢铁基体金属表面产生一层游离碳,造成镀层与基体结合不牢。而活化或电净过度,会使基体金属产生晶界腐蚀或氢脆,造成镀层的脱落。

五、纳米复合镀层的强化机理

纳米复合电刷镀镀层有着比普通电刷镀镀层和电镀镀层更高的硬度和耐磨性,它的强化机理是什么呢?通过采用 X 射线衍射和透射电镜对几种镍基镀层组织结构的研究,结论是,镍基镀层的强化机理是超细晶强化,高密度位错强化、固溶强化和纳米颗粒效应强化。

用透射电镜对镀层观察,可估算出镀层的晶粒尺寸约为 $0.01 \sim 0.07 \mu\text{m}$,超细晶粒的获得与刷镀工艺特点密切相关(因为在电刷镀过程中晶粒尺寸必然会长大,要保持住超细晶结构,尤其是镀层全部保持超细晶结构绝非易事)。刷镀时局部允许比槽镀大几倍到几十倍的电流密度,这种大电流密度使过电位和双电层的电场强度很高,离子在电场中被加速打上去,形成大量的超细晶核。电刷镀工艺中的相对运动也是形成超细晶粒镀层的主要原因之一,相对运动使镀层金属在由形核到长大的完整历程中人为地打断。由于相对运动实质上是单位面积上电流密度的作用时间,时间的断续造成局部晶粒尚未来得及长大就暂停了连续生长。等下一次单位面积通电时,又得从头开始形核,从而使镀层晶粒细化。另外,镀液是有机络合物的水溶液,金属离子含量高,而且以络合离子的形式存在,络合剂与金属离子形成的络合离子提高了阴极极化作用,这是获得超细晶粒的原因之一。超细晶粒的存在,使单位体积内的晶界增多,变形抗力增大,从而使镀层得到强化。

位错是金属晶体的一种线缺陷,但是非常高的位错密度反而能收到降低晶体易动性的效果。经测算电刷镀层的位错密度可达 $(10^{11} \sim 10^{12})/\text{cm}$ 条,位错密度增大,使镀层的晶体处于一种动态的相对稳定,变形概率减小,镀层得以强化。另外,位错缠绕和微孪晶,则都是因电刷镀过程中高度的不平衡电结晶过程造成的,它们对造成镀层晶体点阵畸变,提高抗变形能力也能起到一定的作用,也是使镀层强化的重要因素。

对镍-钨合金镀层来说,X 射线衍射谱线中得到的仅是单相镍组织,这表明合金元素如钨、钴等成分已固溶于镍晶格中,形成了间隙固溶体,间隙固溶体也会引起晶体点阵的畸变,故固溶体强化的作用也能对镀层强化起到一定的作用。

纳米不溶性固体颗粒弥散在镀层中,对镀层的强化在多个方面发挥作用,首先纳米不溶性固体颗粒自身的硬度、强度对镀层起到了整体支撑作用,镀层中的这些硬质点对提高镀层的耐磨性极为有利。其次,纳米不溶性固体颗粒,增加了镀层的位错阻力,能有效阻止晶体的滑移,增大了变形抗力,即提高了镀层的强度。其三,纳米不溶性固体颗粒的小尺寸效应,使镀层金属结合的更加牢固,使镀层与基体金属结合的更加紧密,有效提

高了镀层的结合强度。当然纳米颗粒对镀层的强化作用还需进一步深入研究。

第四节 纳米复合镀工艺

一、纳米复合电镀工艺

(一) 纳米复合电镀的一般工艺过程

纳米复合电镀的一般工艺过程如表 15-2-7 所示。

表 15-2-7 纳米复合电镀的一般工艺过程

工序号	工序名称	工序内容和目的	备注
1	机械预处理	采用磨光、抛光和喷砂处理去除工件表面毛刺、氧化皮及其他污物	具体选用哪种方式依零件表面状况而定
2	脱脂处理	采用有机溶剂、化学、电化学、超声波等方法去除工件表面油脂	依零件状况选定
3	侵蚀	采用化学或电化学侵蚀,去除工件表面氧化膜,提高基体金属与镀层结合强度	
4	喷砂	对于易发生氢脆的零件,不宜用酸侵蚀工艺,可采用喷细砂、磨光、滚光等机械方法去氧化膜	使用工序 3 或 4,依零件选定
5	弱侵蚀	使表面处于活化状态	
6	中和	防止零件弱侵蚀后表面的残液带入到电镀液中,在 30~100g/L 的碳酸钠溶液中浸 10~20s	
7	预镀	防止钢铁基体在某些镀液中被溶解而置换出结合强度不高的镀层,而先镀一层很薄的镀层	如在酸性镀铜前,需先预镀 0.1 μ m 的镍
8	纳米复合电镀	将安装在挂具上的工件放入纳米复合电镀溶液中进行纳米复合电镀	开启镀液搅拌装置,使纳米不溶性固体颗粒保持悬浮状态
9	镀后处理	吹干、快干、涂油、去应力等	依应用要求而定

纳米复合电镀过程中,根据实际工件材料、形状、表面状况、技术要求等不同情况,可在一般工艺过程的基础上,增加或减少相应的工序。同时应当注意,工序间须用清水冲洗上道工序的残留液体。工件的非镀表面,也须保持清洁,并进行遮蔽。

(二) 纳米复合电镀的挂具

纳米复合电镀与电镀一样,要特别注意合理地设计或选择挂具。挂具是纳米复合电镀的必备工具,它既要可靠地固定镀件,又要保证电流均匀地流经镀件,因此,对挂具提出以下要求。

①挂悬材料应当机械强度较高、导电性能良好,不易被镀液腐蚀、价格不贵。常用的挂具材料有钢、铜、黄铜、磷青铜、钛及不锈钢等。

②为避免挂具在电镀时消耗电能和镀液,或在退镀和酸洗时被腐蚀,要对挂具的非导电部位进行绝缘处理,可在非导电部位包扎绝缘带或浸涂绝缘防锈材料。

③挂具结构合理,便于装夹工件和导电,挂具的尺寸应满足镀槽和工件两方面的要求,以提高设备利用率和镀层质量。

(三) 纳米复合电镀溶液的搅拌

为保持纳米不溶性固体颗粒在复合电镀溶液中良好的悬浮,镀槽内应安装镀液的搅拌装置,如阳极摇摆式、板泵式、空气搅拌式、机械搅拌式、零件转动式、离心悬浮式、倾斜旋转式、超声振荡式、电磁振荡式等。可根据实际情况选用。

二、纳米复合电刷镀工艺

(一) 纳米复合电刷镀的一般工艺过程

纳米复合电刷镀的一般工艺过程如表 15-2-8 所示。

表 15-2-8 纳米复合电刷镀的一般工艺过程

工序号	工序名称	工序内容和目的	备注
1	表面准备	去除工件表面油污、修磨表面、保护非镀表面	机械或化学方法
2	电净	电化学除油	镀笔接正极
3	强活化	电解蚀刻表面,除锈、除疲劳层	镀笔接负极
4	弱活化	电解蚀刻表面,去除碳钢表面炭黑	镀笔接负极
5	镀底层	提高界面结合强度	镀笔接正极
6	镀尺寸层	快速恢复尺寸	镀笔接正极,使用纳米镀液
7	镀工作层	满足尺寸精度和表面性能	镀笔接正极,使用纳米镀液
8	后处理	吹干、烘干、涂油、去应力、打磨、抛光等	依据应用要求选定

电刷镀过程中,根据实际工件材料、形状、损伤程度、热处理状况等不同情况,可在一

般工艺过程的基础上,增加或减少相应的工序。同时应当注意,每道工序间须用清水冲洗上道工序的残留液体。

(二) 纳米复合电刷镀工艺参数选择

纳米复合电刷镀的主要工艺参数如下。

工作电压	10 ~ 14V	电源极性	正接或反接
相对运动速度(镀笔与工件)	6 ~ 10 m/min	镀液温度	15 ~ 50℃

影响镀层质量的工艺参数较多,这里仅对电压、相对运动速度、温度的影响和选择原则加以概述。

1. 工作电压

电刷镀工作电压的高低,直接影响溶液的沉积速度和镀层质量。当电压偏高时电刷镀电流相应提高,使镀层沉积速度加快,易造成组织疏松、粗糙。由于电流大,发热量也增大,从而使镀液温度升高,镀层沉积速度进一步加快,同时镀层表面很容易干燥形成氧化膜。这种情况下,不仅镀液浪费大,阳极烧损严重,而且容易使镀层粗糙发黑,甚至过热脱落。当工作电压偏低时,不仅沉积速度太慢,而且同样会使镀层质量下降。所以,为了保证得到高质量的镀层和提高生产效率,应按每种镀液确定的电压范围灵活使用。例如,当工件被镀面积小时,工作电压宜低一些;镀笔与工件相对运动速度较慢时,电压应低一些,反之电压应高一些。刚开始刷镀时,若镀液与工件温度较低,则起镀电压应低一些,反之电压应高一些。对同一种镀液在相同的工艺条件下,整个镀积过程中的工作电压有时也要视情况不断调节。例如:用特殊镍打底层,开始用 18V 较高电压短时间刷镀,以提高电流密度,促使多生核,细化镀层晶粒,5 ~ 10s 后,降到正常工作电压 12V。又如,用纳米复合镀液刷镀较大面积的工作层时,开始选用工作电压 14V,待随着工件与镀液温度上升和镀层接近最终尺寸时,应把电压降到 12V,以获得晶粒细密、表面光亮的镀层。

2. 镀笔与工件的相对运动速度

电刷镀时,镀笔与工件之间必须作相对运动,这是电刷镀技术的一大特点。相对运动有以下作用。

①允许使用大电流密度,而不“烧焦”工件表面,提高沉积速度和生产效率。

②对溶液起搅拌作用,使溶液的浓度、电流密度在被镀表面上不断变化,克服浓差极化现象,使更多的金属离子有机会还原沉积。

③能机械地驱除工件表面上的气泡和其他杂质,有利于减少氢脆,提高镀层质量。

④造成晶粒断续成长的结晶过程,形成高密度位错,有利于细化晶粒、强化镀层,提

高镀层的力学性能。

相对运动速度太慢时,镀笔与工件接触部位发热量大,镀层易发黑,局部还原时间长,镀层生长太快,组织易粗糙。若镀液供给不充分,还会造成局部离子贫乏,组织疏松。

相对运动速度太快时,会降低电流效率和沉积速度,形成的镀层虽然致密,但应力太大易脱落。相对运动速度通常选用 $8 \sim 12\text{m}/\text{min}$ 。

3. 电刷镀的温度控制

(1) 工件温度

在电刷镀操作的整个过程中,工件的理想温度是 $15 \sim 35^\circ\text{C}$,最低不能低于 10°C ,最高不易超过 50°C 。

(2) 镀液的温度

镀液的使用温度应保持在 $25 \sim 50^\circ\text{C}$ 范围内,这不仅能使溶液本身的物化性能(如 pH 值、电导率、溶液成分、耗电系数、表面张力等)保持相对稳定,而且能使镀液的沉积速度、均镀能力和深镀能力及电流效率等始终处于最佳状态,并且所得到的镀层内应力小,结合强度高。

(3) 镀笔的温度

由于石墨阳极本身有一定的电阻,加上电极反应的热效应,时间长了就会使镀笔发热,温度升高。石墨阳极长时间在较高温度下使用,表面就会烧损和腐蚀,烧蚀下来的泥状石墨,附在阳极与包套之间,使电阻增大,从而使镀笔温度进一步升高。如此恶性循环,后果是镀积速度逐渐降低,镀液被污染,镀液中部分物质挥发,成分改变,这样就不会得到高质量镀层。

为了防止镀笔过热,在电刷镀层厚时,应同时准备多支镀笔,轮换使用,并定时将镀笔放入冷镀液中浸泡,使温度降低。镀笔的散热器部位应保持清洁,散热器表面钝化或锈蚀时,都会影响散热效果,应及时清理干净。

三、纳米复合化学镀工艺

纳米复合化学镀是一项新兴的技术,仅在少数单位进行了试验研究,尚未获得广泛的推广应用,因而鲜见报道。

实现纳米复合化学镀工艺,最主要的工作应当是配制纳米复合化学镀溶液,制作纳米复合化学镀工艺设备,控制纳米复合化学镀工艺参数。

值得注意的是,配制纳米复合化学镀溶液的难点,除了保持纳米不溶性固体颗粒在溶液中的分散与悬浮外,还要添加适量的稳定剂,以保持溶液的稳定性。同时,加入溶液

中的纳米不溶性固体颗粒也应尽量选用对基质金属催化活性低的材料。

纳米复合化学镀工艺设备除满足一般化学镀工艺的要求外,还应强调具备对镀液的加温、保温装置与搅拌装置,使纳米化学镀溶液在化学镀过程中保持一定的温度和一定的流动,这是形成纳米复合化学镀层的重要条件。具体的做法,还要靠同行们的不断探索,由于目前的实践较少,这里不多赘述。

第五节 纳米复合镀技术的应用

一、纳米复合镀技术的应用范围

纳米复合镀技术不仅是表面处理新技术,也是零件再制造的关键技术,还是制造金属陶瓷材料的新方法。纳米复合镀技术是在电镀、电刷镀、化学镀技术基础上发展起来的新技术,它是纳米技术与传统技术的结合。因此,纳米复合镀技术不仅保持了电镀、电刷镀、化学镀的全部功能,而且还必然地拓宽了传统技术的应用范围,获得更广、更好、更强的应用效果。

(一)提高零件表面的耐磨性

由于纳米陶瓷颗粒弥散分布在镀层基体金属中,形成了金属陶瓷镀层,镀层基体金属中的无数纳米陶瓷硬质点,使镀层的耐磨性显著提高。使用纳米复合镀层可以代替零件镀硬铬、渗碳、渗氮、相变硬化等工艺。

(二)降低零件表面的摩擦系数

使用具有润滑减摩作用的纳米不溶性固体颗粒制成纳米复合镀溶液,获得的纳米复合减摩镀层,镀层中弥散分布了无数个固体润滑点,能有效降低摩擦副的摩擦系数,起到固体减摩作用,因而也减少了零件表面的磨损,延长了零件使用寿命。

(三)提高零件表面的高温耐磨性

纳米复合镀使用的纳米小溶性固体颗粒多为陶瓷材料,形成的金属陶瓷镀层中的陶瓷相具有优异的耐高温性能。当镀层在较高温度下工作时,陶瓷相能保持优良的高温稳定性,对镀层整体起到支撑作用,有效提高了镀层的高温耐磨性。

(四)提高零件表面的抗疲劳性能

许多表面技术获得的涂层能迅速恢复损伤零件的尺寸精度和几何精度,提高零件表

面的硬度、耐磨性、防腐性,但都难以承受交变负荷,抗疲劳性能不高。纳米复合镀层有较高的抗疲劳性能,因为纳米复合镀层中无数个纳米不溶性固体颗粒沉积在镀层晶体的缺陷部位,相当于在众多的位错线上打下无数个“限制桩”,这些“限制桩”可有效地阻止晶格滑移。另外,位错是晶体中的内应力源;“限制桩”的存在也改善了晶体的应力状况。因此,纳米复合镀层的抗疲劳性能明显高于普通镀层。当然,如果纳米复合镀层中的纳米不溶性固体颗粒没有打破团聚,颗粒尺寸太大,或配制镀液时,颗粒表面没有被充分浸润,那么沉积在复合镀层中的这些“限制桩”很可能就是裂纹源,它不仅不能提高镀层的抗疲劳性能,反而会产生相反的结果。

(五)改善有色金属表面的使用性能

许多零件或零件表面使用有色金属制造,主要是为了发挥有色金属导电、导热、减摩、防腐等性能,但有色金属往往因硬度较低,强度较差,造成使用寿命短,易损坏。制备有色金属纳米复合镀层,不仅能保持有色金属固有的各种优良性能,还能改善有色金属的耐磨性、减摩性、防腐性、耐热性。如用纳米复合镀处理电器设备的铜触点、银触点,处理各种铅青铜、锡青铜轴瓦等,都可有效改善其使用性能。

(六)实现零件的再制造并提升性能

再制造以废旧零件为毛坯,首先要恢复零件损伤的尺寸精度和几何形状精度。这可用传统的电镀、电刷镀的方法快速恢复磨损的尺寸,然后使用纳米复合镀技术在尺寸镀层上镀纳米复合镀层作为工作层,以提升零件的表面性能,使其优于新品。这样做,不仅充分利用了废旧零件的剩余价值,而且节省了资源,有利于环保。在某些备件紧缺的情况下,这种方法可能是备件的唯一来源。

二、纳米复合镀技术展望

纳米复合镀是一个新技术,人们对它的研究还不够深入,本章涉及的许多内容也很不尽人意。无论是设备上、镀液上、工艺上、还是镀层形成机理上、强化机理上、纳米作用机理上以及镀层应用领域上,都有大量的工作要做。通过不断深入的开发研究,纳米复合镀技术的工艺、理论将更加完善,一个应用前景广阔的纳米复合镀技术必将展示在我们面前。

第十六篇

材料复合表面处理
新工艺、新技术

第一章 概 论

过去的 10 多年中,在表面工程的研究领域取得了长足的进展,主要表现在以下几个方面:

- ①传统工艺的优化(比如,电镀及化学镀、表面堆焊、热喷涂及化学热处理)。
- ②现代技术的工业化应用(比如,CVD 及 PVD、等离子化学热处理、等离子喷涂及离子注入)。
- ③新型混合工艺的出现(比如,等离子浸没离子注入及等离子源离子注入)。
- ④新型表面涂层材料的涌现(比如,金刚石及类金刚石涂层)。

尽管在现有的表面工程领域已取得很大进展,但在表面工程的发展过程中,人们发现,一些单一的处理工艺尽管能够改善工件的耐磨性、耐腐蚀性及疲劳强度,但每一种表面处理工艺均具有自身的优点及一定的局限性,现代机械设备的发 展对零、部件的使用性能提出了越来越高的要求,应用单一的表面处理工艺已难以满足这些要求,在这种背景之下,第二代表面处理工艺或称复合表面处理工艺就应运而生了。所谓复合表面处理就是同时使用两种或两种以上的表面处理工艺以达到进一步强化表面性能的目的。目前已开发的一些复合表面处理如等离子喷涂与激光辐照复合、热喷涂与喷丸复合、化学热处理与电镀复合、激光淬火与化学热处理复合、化学热处理与气相沉积复合等,已经取得良好效果,有的还收到意想不到的效果。如对渗硼层进行激光微熔处理,不仅能细化硼化物,获得细小的共晶,而且使表层组织致密,较大幅度地提高韧性和耐磨性。

表面复合处理技术的主要作用是:

- ①改善摩擦学性能。使极小磨损率与较厚耐磨层并存,增强复杂应力条件下的摩擦学性能,从而提高材料的使用性能。

②提高防腐蚀性能。提高材料表面的正电位,减少疏松或孔隙,覆盖住材料表面的微观粗糙度,避免表面与基体之间产生类柱状晶组织,使膜层厚度与耐蚀性之间达到最佳组成,从而大幅度提高耐蚀性。

③增加表面装饰性。材料耐磨性和耐蚀性的有机结合增加了材料表面层的持久性和多色泽的组合,达到理想的装饰性效果。

④改进施工工艺性。用作塑料金属化处理(表面导电性处理)、印刷电路板制作、油漆底层等,增强表面处理层的附着性和工艺效果(如导电性好、结合强度高、油漆表面光泽、漆膜耐蚀性强等)。

根据两种单一工艺之间的相互作用以及其对复合涂层综合性能的相对贡献,复合表面处理工艺大致可以分为两类:

①两种单一工艺互补,综合性能由两者共同产生。

②一种工艺递补或增强另一种工艺,即作为前处理或后处理工艺,其综合性能主要与其中一种工艺有关。渗氮钢的PVD处理是第一类工艺的典型代表,而喷涂涂层的电子束表面重熔则是第二类工艺的典型代表。

若根据复合工艺中所采用的单一工艺的属性来划分,复合表面处理技术的种类很多,目前研究较多的有以下四类:

①化学热处理与其他表面技术的复合工艺。

②电镀与其他表面技术的复合工艺。

③热喷涂与其他表面技术的复合工艺。

④多层薄膜复合工艺。

它们适用于各种碳钢、铸铁、不锈钢、合金工具钢、钛合金和塑料等工程材料。

第二章 化学热处理 + 薄膜复合工艺

第一节 氮化 + 薄膜复合工艺

在表面复合处理技术中,化学热处理工艺主要是对工件进行气体氮化、离子氮化及氮碳共渗。

将氮化与薄膜技术结合起来对钢作表面处理,可进一步改善材料的摩擦学性能,从而提高其承载能力。由于氮化后的钢表面有较深的硬化层($>0.3\text{mm}$),具有一定的硬度、耐磨性和残余压应力,构成了 TiN、CrN 等超硬薄膜的理想支承体,其承载能力远远超过单一超硬薄膜或氮化物层。同时,因为增加了硬化层的总厚度,减少了从 TiN、CrN 表面到钢基体之间的硬度梯度,使得材料表面的耐腐蚀性、耐磨性、滚动接触疲劳强度和 TiN、CrN 层的附着性能都大为提高。

表 16-2-1 和表 16-2-2 是目前一些材料化学热处理/薄膜复合工艺类型及处理后的性能。

表 16-2-1 一些材料的化学热处理/薄膜复合工艺类型

序号	基本材料	复合工艺类型
1	31CrMoV9	气体氮化 + HCD 沉积 TiN
	31CrMoV9	光亮氮化 + HCD 沉积 TiN
	31CrMoV9	离子氮化 + HCD 沉积 TiN

序号	基本材料	复合工艺类型
	31CrMoV9	气体氮化 + 抛光 + HCD 沉积 TiN
	31CrMoV9	气体氮化 + 抛光 + HCD 沉积 SiCN
2	M2 工具钢	离子氮化 + ARC 沉积 CrN
3	Ti—6Al—4V	离子氮化 + IBD 沉积 DLC
4	灰铸铁	离子氮化 + ARC 沉积 TiN
	双相不锈钢	离子氮化 + ARC 沉积 TiN
	EN8 工具钢	离子氮化 + ARC 沉积 TiN
	灰铸铁	离子氮化 + ARC 沉积 CrN
	双相不锈钢	离子氮化 + ARC 沉积 CrN
	EN8 工具钢	离子氮化 + ARC 沉积 CrN
5	HSS	气体氮化(10h)+ PACVD 沉积 TiN
	HSS	气体氮化(1h)+ PACVD 沉积 TiN
6	45 钢	离子氮化 + HCD 沉积 1Cr18Ni9Ti + N

表 16-2-2 31CrMoV9 钢表面复合处理后的性能

工艺类型	TiN 层附着力/N	磨损量 ^{***} /10 ⁻⁹ mm	接触疲劳极限/N·mm ⁻²
气体氮化	—	115	42.42
光亮氮化*	—	62.5	36.84
气体氮化 + 机械抛光 + TiN**	29	—	44.13
光亮氮化 + TiN	65	9.6	36.55
光亮氮化 + 机械抛光 + TiN	53	7.5	—

注：* ——光亮氮是不生成化合物层的离子氮化工艺；

** ——机械抛光去除氮化物表面疏松层后再沉积 TiN；

*** ——对偶试样为 X155CrMoV121,干摩擦,滑速 0.04m/s,正压力 100N。

由表 16-2-2 可见,表面复合处理后,材料磨损量大大减小,处理后的 CrN 层比单一 CrN 层的磨损量明显减小,摩擦系数略有下降,磨痕处表面光洁,且摩擦化学反应减少,由于疏松层已去除,其亚表面也不易产生裂纹,从而使接触疲劳强度有所提高。

同样,表面复合处理后的 TiN 附着性较好,尤其是经过光亮氮化后,附着力提高更为显著。

氮化 + TiN 表面复合处理的另一个作用是氮化过程的参数控制更为容易。由于氮化是一个扩散过程,基体材料、氮气分压和温度等都对氮化效果有较大的影响,且极易发生波动,对氮化层的耐磨性、韧性及被处理件的使用寿命等都有影响。复合处理技术将超硬薄膜 TiN、CrN 用于氮化层表面,大大提高了其耐磨性,在一定程度上减少了对氮化过程控制的要求,使产品质量易于得到保证。这种复合工艺中穿插一些机械抛光、研磨、离子溅射工序以及增加过渡层能使两表面之间的适应性更好,组合性能更佳。

第二节 离子氮化 + 激光相变硬化

离子氮化和激光相变硬化是提高材料表面耐磨性的十分实用而有效的两种表面处理技术,将这两种技术相结合形成的离子氮化 + 激光相变硬化复合处理技术显示出良好的应用发展前景。

对 42CrMo 钢进行的试验研究表明:复合处理的表面硬度及硬化层深度分别为 950HV 及 0.46mm,远远高于单一离子氮化和单一激光相变硬化的表面硬度及硬化层深度,其耐磨性比单一离子氮化提高 75%,比单一激光相变硬化提高 38%。

第三节 氮碳共渗 + 氧化/氧化抛光/复合工艺

氮碳共渗 + 氧化/氧化抛光/复合工艺的处理过程如图 16-2-1 所示。它包括五个步骤:

- ① 工件在 350℃ 左右预热,保温时间视工件大小而定。
- ② 在 570℃ 进行氮碳共渗,保温时间一般在 30 ~ 120min。
- ③ 氮碳共渗后将工件立即移至 350℃ 左右的氧化性盐浴中直接保温 20min 左右。
- ④ 工件轻度机械抛光获得要求的表面粗糙度。
- ⑤ 再次在氧化性盐浴中浸渍 20min 左右。

氮碳共渗可使钢制零件表面形成一层 15 ~ 20 μ m 的 ϵ 相化合物层,随后的氧化能够在试样表面形成一层 Fe₃O₄ 氧化膜,同时增加工件的尺寸稳定性;抛光的目的是为了降

低因氮碳共渗及氧化而产生的表面粗糙度的增加 ;但抛光往往会使耐蚀性下降 ,因而最后再进行一次氧化处理 ,以便在工件表面形成一层均匀、致密、坚实的 Fe_3O_4 薄膜。试样表面的 X 射线衍射结果如图 16-2-2 所示。

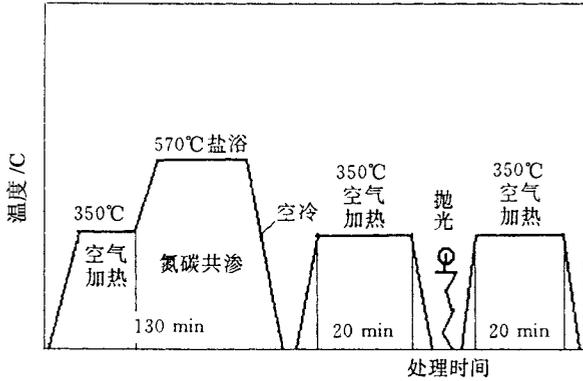


图 16-2-1 复合处理工艺过程示意图

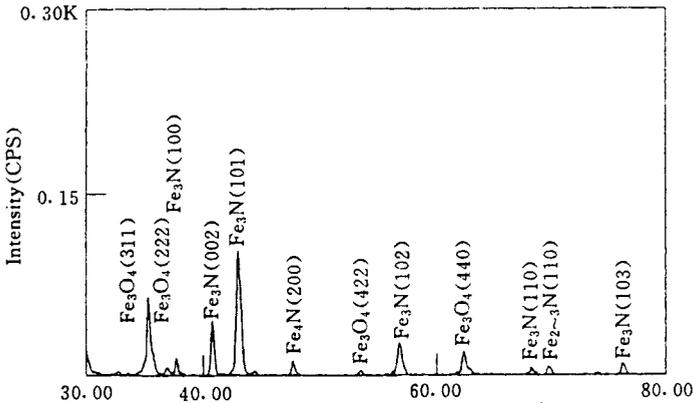


图 16-2-2 X 射线衍射分析结果

该工艺处理温度低 ,时间短 ,可大幅度节能 ,比渗碳淬火节能 50% 以上 ;不受零件形状限制 ,孔的内外表面渗层均匀一致 ,不需要特殊的预处理 ,而且无环境污染 ,这是电镀等表面处理工艺所无法比拟的 ;由于此工艺处理温度在钢的相变点以下 ,因此处理前后工件的尺寸及形状几乎不发生变化 ,是一种变形量极微小的复合表面硬化技术 ,一般轴、孔的胀、缩量仅为 0.0025mm 左右 ,因此可以解决许多常规热处理无法解决的淬火变形问题。

图 16-2-3 给出了 45 钢试样经镀硬铬(厚度 $30\mu m$)、整体淬火及复合处理后在不

润滑及油润滑两种条件下的系数。可以看出,在两种状态下复合处理的摩擦系数均比其他两种工艺低。

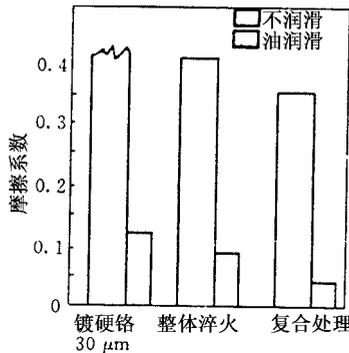


图 16-2-3 几种处理工艺的摩擦系数

复合工艺处理后,试样的摩擦系数较低,表面化合物层具有较高的硬度(视基体材料不同大致在 600~1200HV 范围内)并可降低与配偶摩擦件的冷焊倾向,因此,该工艺可赋予工件表面极高的耐磨性。表 16-2-3 列出了 45 钢经常规淬火、高频淬火、复合处理以及 20 钢渗碳淬火后的磨损试验结果。由表可见,复合处理后,工件的耐磨性可成倍提高。试验还表明,复合处理的 45 钢耐磨性也远远超过镀硬铬、镀锌及化学镀镍。其中镀硬铬件及镀锌件在磨损试验过程中很短时间内便出现剥落,因此磨损十分严重。

表 16-2-3 磨损试验结果

工艺	45 钢常规淬火	45 钢高频淬火	20 钢渗碳淬火	复合处理
硬度	59.6HRC	60.4HRC	63.5HRC	843HV
失重	3.5106mg	3.152mg	1.8343mg	0.2301mg

复合工艺处理后的工件具有氮化及氧化二层抗蚀性很好的渗层,因此该工艺具有很好的耐蚀性。

以 24h 为一周期,用 5% NaCl 水溶液进行间歇喷雾 12h,停止后在封闭状态下保持 12h 的方法进行了 4 个周期的盐雾试验,其结果如表 16-2-4 所示。

表 16-2-4 盐雾试验结果

处理方法	第一周期	第二周期	第三周期	第四周期
镀铬 30~40 μm	全部锈蚀			
镀铬 50~60 μm	全部锈蚀			
镀铬 100~110 μm	完好	少量锈斑	全部锈蚀	

处理方法	第一周期	第二周期	第三周期	第四周期
镀锌磷化涂二硫化钼	完好	完好	少量锈蚀	大量锈蚀
热浸锌加钝化	完好	少量锈蚀	大量锈蚀	
QPQ 工艺	完好	完好	完好	完好

可以看出,复合工艺处理后的试样经 4 个周期(120h)试验后,表面未见腐蚀锈斑,耐蚀性明显优于其他几种工艺。

氮碳共渗 + 氧化/氧化/抛光复合工艺可以对各种结构钢、工具钢、纯铁、铸铁、不锈钢及粉末冶金件进行表面处理,用于替代渗碳淬火、高频淬火、镀硬铬、镀锌、化学镀镍、镀锌磷化涂 MoS_2 等处理工艺,可广泛应用于汽车、轻纺、石油、化工、农机、煤矿、工程机械以及工、模具等各种耐磨、机蚀、耐疲劳等零件。

第四节 氮碳共渗 + 化学镀镍

将氮碳共渗和化学镀镍两种工艺进行复合,则形成了一种低温渗镀复合强化新技术。经渗镀复合强化的零件,其有效硬化层深度增加,表面硬度比单一的共渗层高;因表面化合物层疏松所造成的硬度和耐蚀性下降得到了改善和提高;由于低于相变温度处理,零件变形很小。零件有效硬化层深度增加提高了对载荷和冲击的承受能力。对低温渗镀复合强化进行试验研究表明:渗镀层分布均匀,镀层与渗层结合良好,化合物层 + 扩散层 + 镀层的厚度达 0.35 ~ 0.45mm,表面显微硬度达 750HV 左右。经渗镀复合强化的零件,有效硬化层深度比单一的氮碳共渗增加近一倍,表面硬度也比共渗表层高 200HV 左右。共渗后镀镍磷,通过活化和镍磷原子填入,大大降低了化合物疏松程度对表面质量的影响。盐雾试验表明,渗镀复合强化后的零件表面耐蚀性优于单一的氮碳共渗。

生产应用表明:对于要求尺寸精度高、表面耐磨的钢铁零件,采用渗镀复合处理,解决了零件变形问题,同时又增加了表面硬度和耐磨性,提高了使用性能。对要求尺寸精度高、表面耐磨的钢铁零件,采用渗镀复合强化处理,解决了零件变形问题,同时又增加了表面硬度和耐磨性,提高了使用寿命,已经在生产上获得了应用。

第三章 镀覆与其他表面技术复合工艺

第一节 电镀 + 薄膜复合工艺

它主要是满足材料更高的耐腐蚀性和特殊工艺的要求。

PVD 和 CVD 沉积层硬度高,耐磨性好,一般正电位也较高,十分耐蚀。由于这类沉积层通常仅几个微米厚,不足以覆盖基体表面的粗糙度和其他一些缺陷,从而存在腐蚀的隐患,最终导致局部腐蚀。另外,由于沉积层定向生长、形成的纤维状沉积层结构所产生的晶界增大了电解液向内的扩散速度,也使材料的整体耐蚀性下降。若要增加超硬沉积层厚度,形成致密无缺陷的表面,就目前 PVD、CVD 技术而言还难以实现,况且也不经济。相比之下,电镀技术却具有很高的沉积速率,易于形成厚而平整的耐蚀沉积层,只是无法达到 PVD、CVD 沉积层那么高的硬度和耐磨性。因此,将二者结合起来能满足材料某些特殊的耐磨性和耐蚀性要求。

表 16-3-1 是试样经电镀 + 薄膜复合工艺和其他几种表面处理后的耐腐蚀性能的对比。

表 16-3-1 耐腐蚀性能

表面处理方法	试验方法	试验结果
黄铜(不作表面处理)	SO_4^{2-} 电解腐蚀	腐蚀电流密度 10^5 mA/cm^2
黄铜 + $10\mu\text{mN}$ (电镀)	SO_4^{2-} 电解腐蚀	腐蚀电流密度 $3 \times 10^3 \text{ mA/cm}^2$

表面处理方法	试验方法	试验结果
黄铜 + 10 μ mN(电镀) + TiN(PVD)	SO ₄ ²⁻ 电解腐蚀	腐蚀电流密度 5×10^3 mA/cm ²
Ni + PdN(电镀) + ZrN(PVD)	DIN50905	无腐蚀
Ni + Cr(电镀) + ZrN(PVD)	DIN50905	局部腐蚀
N(电镀) + ZrN(PVD)	DIN50905	局部腐蚀

由表 16-3-1 可见,复合处理层的耐腐蚀性明显高于单一电镀镍层(它在相当小的腐蚀电流下就出现钝化现象)。由于复合处理层与沉积金属之间有较好的相容性,因而它的摩擦学性能十分理想。

由于 PVD 沉积层的颜色可以从金黄色到黑色逐渐变化(主要是 IVB ~ VIB 元素的氮化物、碳化物或碳氮化物),电镀与之结合可以用于耐蚀性和耐磨性要求极高的装饰性表面。电镀镍 + 镀铬,再经 PVD 沉积能消除镀铬层网状裂纹对镀层光泽的不良影响,成为一种较为经济的装饰镀工艺。

薄膜技术原则上可以沉积任何物质。因此,它可以在一些难以电镀或无法电镀的材料上沉积表面保护层,如在某些塑料表面沉积金属膜,实现塑料金属化,也可沉积 W、Ti、TiN 等膜层。然而,由于薄膜的沉积速率不高,实现金属化后需再电镀使涂层增厚,故这一复合处理技术已成为难镀材料表面处理的一种手段。

第二节 电镀 + 化学热处理复合工艺

这种处理的主要目的是形成新的化合物结构,提高工艺效果,改善摩擦学性能及耐蚀性能。

现在,对这类复合工艺的研究多集中在镀铬层的化学热处理方面。镀铬层硬度高、用量大、涉及面广,先前的研究方法主要是对镀铬层进行液体氮化处理,继而对镀层进行辉光离子氮化处理,最后再进行离子碳氮共渗处理。用弥散镀铬方法制取含有活性碳的弥散镀铬层后,进行离子碳氮共渗复合处理,生成具有特殊界面及硬度高、耐磨性好的表面,也是一种有发展前景的新型表面强化技术。

表 16-3-2 是这种复合工艺的试验结果。研究表明,复合处理的表层硬度比镀铬、

离子氮化、离子氮碳共渗都高,弥散镀铬后离子氮碳共渗所生成的表层还具有较高的红硬性,400℃时高温显微硬度为7000MPa,而普通硬铬层仅为4000MPa;复合处理的表层耐磨性和边界润滑条件下的抗擦伤负荷也有明显提高。

表 16-3-2 电镀/化学热处理复合层的性能比较

基本材料	复合处理工艺	性能		
		硬度	$Ra/\mu\text{m}$	f
42CrMo4	硬 Cr30 μm	1000 HK	0.45	0.21
42CrMo4	硬 Cr + 560℃辉光离子氮化	1200 HK	0.52	0.58
42CrMo4	硬 Cr + 950℃离子碳氮共渗	2000 HK	0.50	0.58
Cr12	弥散铬	1000 HV		
Cr12	弥散铬 + 900℃离子碳氮共渗	16500 HV		

第四章 热喷涂与其他表面技术的复合工艺

第一节 等离子喷涂 + 重熔处理

等离子喷涂得到的覆盖层(涂层)的物理—机械性能虽然高于其他喷涂方法,但却远低于堆焊所得到的机械性能。为了改善涂层的性质,将喷涂工艺与涂层的重熔处理相结合是一种十分有效的复合表面处理工艺。

涂层的重熔可以用等离子射流或激光束进行,这样既保证了局部加热,又不影响整个零件的处理。

在涂层重熔时,熔化的一般只是其合金中最易熔化的成分,由于液相有助于扩散过程,熔化的结果大大提高了涂层和基体的结合强度,消除了孔隙,增加了机械强度。

例如 45 钢基体上镍基合金重熔涂层的显微硬度可高达淬火硬度的 5 ~ 10 倍,因而耐磨性得以显著提高。重熔后涂层和基体表面的结合强度可提高 8 ~ 10 倍。由于涂层的硬度提高,其疲劳强度提高 20% ~ 25%。

这种工艺可以用来修复在大交变载荷和接触应力条件下工作的零件,如凸轮轴、曲轴等。

第二节 热喷涂 + 氮化

热喷涂可使材料薄膜具有耐磨性、抗蚀性、隔热性、导电及绝缘性等多种性能 ;但热喷涂会产生各向异性、微观疏松等缺陷 ,在较硬材料上喷涂时涂层结合力比较弱。国外学者对热喷涂涂层进行了离子氮化和气体氮化复合处理 ,在克服热喷涂涂层的上述缺陷方面取得了一定的进展。

研究表明 如果热喷涂涂层中包含足够量的溶解氮的元素(如 Fe、Cr) ,则热喷涂 + 氮化工艺是完全可行的 ,而且会形成氮化物。复合处理后的硬度比单一热喷涂有所提高。若采用热喷涂 + 气体氮化复合工艺 ,则喷涂层和层下基体都会产生氮化效果 ,从而使硬度分布更为平缓 ,不仅提高了喷涂层和基体的结合力 ,而且可以显著改善耐磨性。

第五章 多层薄膜复合工艺

多层膜复合工艺是利用镀覆和气相沉积等技术在材料表面形成多层薄膜的方法。大量研究表明,多层涂层能满足多种性能要求,这是因为其具有如下优点:

①可获得各个不同材料单层特性的综合特性。

②与底衬更牢固地粘结。

③多层涂层中多个平行于底衬表面的界面可有效地抑制裂纹的产生和扩展,从而提高涂层的硬度和韧性,并获得适当的硬度/韧性比和残余应力。

④可获得高致密度的厚涂层($> 10\mu\text{m}$),满足切削刀具、磨粒磨损和冲蚀磨损等工况下的使用要求。

⑤多层膜具有“应力阻挡”作用,可降低表面与次表面的最大应力,从而具有较高的承载能力。

目前,部分多层涂层产品已获得成功应用,如以 TiN 为外层,由 TiN、TiCN 和 Al_2O_3 交替组成的 8 层涂层及由 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{TiN}$ 组成的 3 层涂层都在不同切削工况下获得了成功应用并已实现了商品化,但针对多层膜的基础研究仍处于初级阶段。不同性能单层材料的排列组合种类繁多,关于软—硬、硬—硬交替及不同重叠周期(单层厚度及周期)的多层涂层都有报道,但还未形成公认的理论 and 设计指南。不过,目前在以下几方面已取得共识:

①一般多层膜均具有比单层膜更好的物理力学和摩擦学性能,而且其效果远远超过了 Koehler 多层强化模型所预料的效果。

②按照 Koehler 模型,在多层强化涂层中,较少层数的均质和非均质结构单层组成的多层涂层比层数很多的超晶格(超模量)多层涂层具有更优异的摩擦学特性。换言之,在

性能、组分和结构上具有梯度特征的多层体系具有更优异的摩擦学特性。

③最外层、涂层总厚度及层数主要取决于工况条件。

作为一种新型的表面处理技术,表面复合处理技术建立在许多新老表面技术基础之上,是多学科交叉的技术,涉及到界面理论和非平衡表面相变动力学等复杂问题,它综合了单一表面处理技术的优点和功能,其应用领域较广。目前,试验研究多,理论探讨少,但表面复合技术在工程方面的应用已经起步,如装饰性手柄 Ni + PdNi + TiN 复合涂层、Cr12 轴瓦冲压模的 Cr 弥散层离子碳氮共渗复合处理和塑料板复合镀铜工艺等都已经取得较好的效果,若要推广应用,尚需进一步解决工艺材料的适应性、可操作性及经济性等方面问题。

第十七篇

其他表面处理新工艺、新技术

第一章 溶胶 - 凝胶工艺

第一节 溶胶 - 凝胶工艺的基本特点

溶胶 - 凝胶 (Sol - Gel) 工艺是 20 世纪 60 年代发展起来的材料制备方法。其工艺过程为: 将某些易水解的金属化合物(无机盐或者金属醇盐)在特定溶剂中与水发生反应, 经过水解与缩聚过程而逐渐凝胶化, 再经过干燥、烧结等后处理工序, 就可制备出所需要的材料。用溶胶 - 凝胶法主要用于制备玻璃、陶瓷材料, 也可制备无机 - 有机复合材料。获得的材料形式包括块体状、纤维状、薄膜和粉体状。本章将重点介绍溶胶 - 凝胶法制备薄膜的工艺。

一、溶胶 - 凝胶工艺的主要优点

与传统的无机材料制备工艺相比, 溶胶 - 凝胶工艺具有如下主要优点:

(一) 工艺过程温度低

溶胶 - 凝胶过程温度较低, 使得材料的制备过程容易控制, 并能制备一些传统工艺方法很难得到的材料。

(二) 所制备的材料非常均匀

因为溶胶 - 凝胶过程依靠的是溶液中的化学反应, 所以, 只要搅拌均匀, 外界条件稳定, 就可以获得非常均匀的材料, 并因此保证这些材料的物理、化学性质非常均匀。

(三) 可以严格控制反应产物的成分

由于溶胶 - 凝胶过程依靠化学反应, 所以通过计算与控制参加反应的物质配比, 就

可以控制反应产物的成分,并获得高纯度的反应产物。

(四)用料少,工艺简单、廉价,便于产业化

与一般的 CVD、PVD 工艺相比,溶胶-凝胶法制备薄膜,不要真空,也不要很高的温度,并可以在任意形状的基体表面制备大面积均匀的薄膜,适合的基材范围也很广,包括金属、陶瓷、玻璃、高分子材料等。甚至可以在粉体材料表面包覆一层薄膜。

因此,近年来,溶胶-凝胶工艺越来越受到广大工程技术人员的高度重视。

二、溶胶-凝胶法制备薄膜的基本方法

溶胶-凝胶制备薄膜工艺的基础是获得稳定的溶胶,其途径有两条:一条是有机途径,即通过有机醇盐的水解与缩聚形成凝胶。这种方法获得多种氧化物的稳定凝胶和这些氧化物的混合凝胶,但制备的薄膜在干燥过程中,由于大量溶剂的蒸发,将发生严重收缩,产生龟裂,因此不能制备较厚的薄膜;另一条是无机途径,即采取措施使氧化物小颗粒稳定地悬浮在特定溶剂中形成凝胶。通过无机途径可以获得 10 层以上的多层氧化物膜,而且不存在应力诱发的微裂纹。但是,无机途径获得的薄膜附着力差,并且很难找到合适的溶剂来溶解所要求的氧化物,尤其是当希望得到多元氧化物薄膜时更加困难。

采用溶胶-凝胶工艺制备氧化物薄膜的方法很多,最简单的有刷涂法和喷涂法,但最常用的方法是浸渍提拉法和旋覆法。

浸渍提拉法由浸渍-提拉-热处理三步组成,即:先将衬底材料浸入已先期制备好的溶胶中,然后以一定的速度将衬底向上提拉出溶胶液面,此时衬底表面会形成一层均匀的液膜,随着溶剂的不断蒸发,附着在衬底表面的溶胶迅速凝胶化并逐渐干燥,形成凝胶膜。当该膜在室温下完全干燥以后,将其置于一定温度的炉中进行热处理,便获得了所需要的氧化物膜。为增大薄膜厚度,可进行多次浸渍循环,但每次循环之后都必须充分干燥并进行适当的热处理。

旋覆法是将衬底安置在由电动机带动、以一定速度转动的支架上,当凝胶液滴从上方落在衬底表面时,在离心力作用下迅速分散并覆盖于整个衬底表面。随后,溶剂不断蒸发,使溶胶凝胶化。然后进行热处理,就制成了所要求的凝胶膜。

显然,旋覆法的均匀性比浸渍提拉法要好得多。但它不适合制备大面积的薄膜,特别是衬底的形状比较复杂时更是无能为力。浸渍提拉法简单易行,但由于提拉过程中的流挂现象,容易在膜的底部造成厚度梯度,因此不太适合制备小面积的薄膜。

溶胶-凝胶法制备薄膜工艺中,影响薄膜厚度及平整度的因素较多,如溶液的粘度、浓度、比重、提拉速度(或者旋转速度)及提拉角度、溶剂的比重、粘度、蒸发速率以及环境

温度与干燥条件等。薄膜的厚度随着溶液的粘度、浓度及提拉速度的增大而增大,但这些参数过大时,薄膜与基材粘接不牢固,容易剥落。

作为例子,图 17-1-1 给出了以金属醇盐为原料制备 SiO_2 薄膜的工艺流程图。

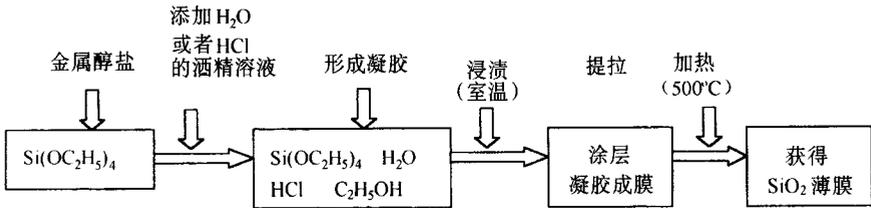


图 17-1-1 金属醇盐法制备 SiO_2 薄膜的工艺流程图

三、溶胶 - 凝胶法存在的主要问题

(一) 薄膜对衬底的附着力差

附着力差的原因是衬底与覆膜之间没有形成牢固结合的键合方式。改善附着力的措施之一是在制备薄膜前,仔细清洁衬底表面。实验发现,在衬底表面引入氢氧根离子或者生成一层很薄的氧化层可以较为有效地增强薄膜对衬底的附着力。

(二) 很难获得无微观缺陷的薄膜

由于干燥过程中局部区域的高度应力集中,薄膜中一定程度上存在着龟裂等缺陷,这是目前影响溶胶 - 凝胶薄膜工艺进一步应用的最大难题。现在,人们正在从加入活性剂等物质对溶胶进行改性,或者采取特殊的干燥方法来防止龟裂产生,解决这一“瓶颈”问题。

(三) 薄膜易被衬底污染

薄膜与衬底的交互作用容易使膜层的成分发生改变。研究表明,如果先用溶胶 - 凝胶制备一层 SiO_2 薄膜作为底层,然后再在其上制备所设计的工作薄膜,可以有效地抑制薄膜与衬底的反应。

(四) 单次循环所获得的薄膜厚度较薄

单次循环获得的薄膜厚度一般只有 $200 \sim 300\text{nm}$,甚至更低。即使采用多次循环,一般溶胶 - 凝胶工艺获得的薄膜厚度也只在 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 左右,并且多次循环使得薄膜制备周期大大延长。为解决此问题,同样需从凝胶成分调节入手,通过抑制薄膜干燥过程中的龟裂来提高单次循环的膜层最大厚度。现在,有的溶胶 - 凝胶膜的厚度达到 $5\mu\text{m}$ 以上。

(五) 溶胶 - 凝胶薄膜具有多孔状结构

多孔膜有双重性。一方面它使其导电性质比连续、致密的薄膜要差很多;另一方面,

在气敏、湿敏和催化功能等方面,这些多孔膜因比表面积大而使其灵敏度或者催化功能大大增强。

第二节 溶胶 - 凝胶工艺的应用

溶胶 - 凝胶成膜工艺有广阔的应用前景,并且随着人们对该技术的认识不断加深,许多新用途被不断开发出来。以下仅举几个典型实例来对其应用进行说明。

一、超细过滤膜

溶胶 - 凝胶成膜法制备的薄膜通常含有大量微孔,通过控制适当的热处理参数,可以得到某一特定尺寸的微孔分布。利用这一结构特征可以制备第三代超细过滤膜。早期的第一代过滤器由醋酸纤维素制成,只能在室温下工作,且容易氧化,不耐腐蚀。第二代超细过滤膜由一些合成高分子和多磺基衍生物制成,最高耐温只有 200°C ,耐蚀性仍然较差。而且,这两代超细过滤膜的力学性能较差,容易受热变形。而利用溶胶 - 凝胶成膜工艺制备的第三代超细过滤膜,孔隙度及其分布都很均匀,可以耐 500°C 的高温,工作时不易变形,化学稳定性好,使用寿命长。现在,这类超细过滤膜已成功地应用于溶液的过滤,并且有大批的专利产品问世。用传统的烧结方法只能勉强制造微细过滤膜(孔径为微米级),而无机超细过滤膜(孔径为纳米级)只能用溶胶 - 凝胶法获得。例如,用溶胶 - 凝胶法制备的 $\text{RuO}_2 - \text{TiO}_2$ 系列超细过滤膜,孔径只有 $5 \sim 20\text{nm}$,具有金属导电性,可以应用于电化学超细过滤。

二、铁电薄膜和导电薄膜

铁电薄膜是记忆电池、光导显示器和热红外探测器等装置上的重要元件。采用溶胶 - 凝胶法可以在各种衬底表面制备一系列铁电膜,如 PZT , BaTiO_3 , SBN 、 KNbO_3 及 LiNbO_3 等。这些薄膜的透光性良好,如 LiNbO_3 薄膜(97nm , 石英玻璃衬底)和 SBN ($60/40$)薄膜($0.8\mu\text{m}$, 石英玻璃衬底)可以使波长为 300nm 以上的光线透过率达到 80% 左右,而且热处理温度较低(LiNbO_3 薄膜的热处理温度约为 400°C)。

采用溶胶 - 凝胶法制备的导电薄膜 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ (ITO)导电性能优良,并具有热镜性能。它对可见光及太阳辐射的透过率很高,对红外辐射则有很高的反射率。因此,可

以用作透明的保温膜,或者太阳能收集器的表面膜。用它作导电层制作的全固态电致变色窗(又称 Smart Window)可有效控制光线强度。

三、传感器薄膜

许多金属氧化物都具有一定的气敏或湿敏特性。溶胶 - 凝胶薄膜含有大量微细小孔,因此比表面积大大增加,透气性极好,而且通过此工艺很容易进行定量掺杂。近年来,人们采用溶胶 - 凝胶工艺制备出均匀分散着金属银超细颗粒的 SiO_2 多孔薄膜,其透过率对氧气的敏感性很好。

四、表面防护薄膜

SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 等氧化物薄膜的化学稳定性很好。采用溶胶 - 凝胶法可以在金属、玻璃、塑料等材料表面制备上述氧化物薄膜,用作耐腐蚀或者耐磨损涂层。例如,采用该工艺在激光玻璃表面制备一层含有甲基原子团的 SiO_2 薄膜,可使其免受潮气的侵蚀,从而可使激光器的输出功率提高 0.83 倍。在一些玻璃表面制备一层 SiO_2 薄膜,对金属表面有良好的保护作用,使其不发生氧化,不怕酸腐蚀,抗擦伤能力也明显提高。在玻璃纤维表面用溶胶 - 凝胶法制备一层 $\text{SiO}_2 - 20\% \text{ZrO}_2$ 薄膜,可使其耐碱蚀能力大幅度提高。

第二章 搪瓷涂覆技术

第一节 概 述

将玻璃瓷釉涂覆在金属基材表面,经过高温熔烧,使瓷釉与金属基材发生交互作用,形成致密、与基材结合牢固的涂层的工艺,就称为搪瓷涂覆技术。搪瓷涂层与一般陶瓷涂层不同,其突出特点是具有玻璃特性。而与一般的油漆层相比,搪瓷涂层是无机物熔结在金属表面。经过搪瓷的钢铁及有色金属材料,表面不仅容易保持清洁,而且具有良好的耐蚀、耐热、抗磨损性能,特别是颜色釉和艺术釉能赋予金属表面绚丽多彩的图形,使制品具有观赏性和艺术性。因此,搪瓷技术应用十分广泛,特别是在日常生活用品中随处可见。

上釉的过程实际上与搪瓷相同,只是上釉所针对的基材或者坯体是陶瓷制品,而搪瓷的基材一般指金属。本章将重点介绍搪瓷技术。

第二节 搪瓷涂覆技术的基本特点

一、釉料的基本特点与配制原则

(一) 特点

成熟的釉料与玻璃的物理化学性质相似,没有明显的熔点,各向同性,具有光泽,硬度大,耐酸碱腐蚀,质地致密,不渗透液体与气体。但是,与玻璃不同,釉料不是单纯的硅酸盐,它还包括 B_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 、 Al_2O_3 等成分。并且,釉料不是均质体,釉的熔化受制品烧成工艺及制品成分的影响,不可能像玻璃一样获得均匀组织,往往包含少量的气体包裹物、未起反应的石英晶体和新形成的矿物晶体。

(二) 配制原则

釉料的成分对搪瓷或者上釉层的质量影响非常大。釉料配方的设计必须遵循如下几个基本原则:

1. 根据基材或者坯体的熔点或者烧结性质来调节釉料的熔融性质

釉的熔融性质指釉料熔融温度及其温度范围、釉面性能等三方面参数。首先,釉料的熔融温度应该合适,至少应略低于基材的熔点或者烧结温度范围;其次,釉料能在烧结温度下成熟,并具有较宽的熔融温度范围,以便使熔融状态下的釉能够在基材表面均匀铺展开来,冷却后形成平整、光滑的釉面。

2. 釉料的膨胀系数和弹性模量应该与基材的相适应

这是为了保证釉层冷却下来以后,不至于导致开裂或者剥落。一般要求釉的膨胀系数与弹性模量略低于基材的相应值。

3. 合理地选用原料

釉用原料比较复杂,既有天然原料,又有多种化工原料。各种原料在高、低温下的性能如熔融温度、高温粘度、密度、膨胀系数等存在较大的差别。所以,即使釉料成分配制合理,但如果原料使用不当,则既不能调制良好工艺性能的釉浆,也不能获得优质釉面。

按瓷釉的功能不同,可以将瓷釉分为底釉、面釉、色釉和特种釉四大类。其中,底釉与基材结合力良好,常作为面釉过渡层的釉层;面釉是涂搪在过渡层上的瓷釉,它赋予材

料表面优良的物理化学性能和光滑的表面 ;釉指装饰制品的彩色釉 ,也可作为彩色搪瓷的面釉和饰花釉 ,特种釉是为了满足耐高温、高压、发光、吸收和发射红外线、绝缘等特殊用途的瓷釉。表 17-2-1 列出了钢板表面耐碱搪瓷涂层中底瓷与面瓷用原料的主要成分。由该表可以看出 ,面瓷与底瓷的成分存在着一定的差异 ,这是其性能有明显差异的主要原因。

表 17-2-1 钢板表面耐碱搪瓷涂层中底瓷与面瓷用原料的成分

组分	面瓷中质量分数 (%)	底瓷中质量分数 (%)	组分	面瓷中质量分数 (%)	底瓷中质量分数 (%)
SiO ₂	41.55	36.34	Al ₂ O ₃		3.69
B ₂ O ₃	13.81	19.41	ZrO ₂	2.05	2.29
Na ₂ O	5.99	14.99	TiO ₂	19.39	
K ₂ O	10.12	1.47	MnO ₂		1.49
Li ₂ O	0.57	0.89	NiO		1.14
CaO		4.08	Co ₃ O ₄		1.00
BaO		8.59	P ₂ O ₅	0.54	
ZnO		2.29	F ₂	4.43	2.33

二、搪瓷工艺流程

钢铁材料的搪瓷涂覆工艺流程如图 17-2-1 所示。具体各工艺步骤如下：

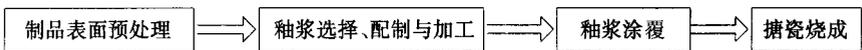


图 17-2-1 钢铁材料的搪瓷涂覆工艺流程图

(一) 制品表面预处理

表面预处理的工艺包括 酸洗、碱洗、浸蚀、脱脂等工艺。

(二) 釉料选择、配制与加工

按照所设计的配方选择好原料以后 ,将各种配料混合以后熔化 ,先制成熔块釉。熔块釉的主要作用是将可溶性原料变成不溶性状态 ,然后配于釉中。因为有些重要原料如碳酸钾、碳酸钠、硼砂、硼酸等 ,生料釉不能用 ,而熔块釉却可以用。而且熔块釉可以使釉

的成分更加均匀。如果釉块的用量较大,可用玻璃瓷炉连续生产,并将釉块熔滴由轧片机淬冷成小薄片;用量不大的熔块,可用电炉、回转炉间歇式生产。然后将熔融的釉块液滴投入水中淬冷成碎块。将上述熔块放入球磨机中,加入球磨添加物如陶土、膨润土、电解质和着色氧化物,最后加水,充分球磨后就制得釉浆。但是,干粉静电喷搪的釉料是直接球磨而成的。

(三) 釉料的涂覆

釉浆的涂覆工艺与涂装工艺方法类似,有手工涂搪、气体喷搪、自动浸搪与喷搪、电泳涂搪、湿法或者干粉静电喷搪等多种工艺。涂覆方法的选择要根据制品的数量与质量要求、原材料的来源和经济成本来确定。

上述方法中只有干粉静电喷搪属于干法涂覆,其特点如下:工件或者坯体放在传送带上连续送进,传送带带正电。然后将带有负电的专用瓷釉干粉从绝缘式喷枪中喷射到工件表面,形成釉料层。

(四) 搪瓷烧成

将涂覆了釉料的制品放入炉中加热,使釉料发生高温烧结、熔化并在工件或者坯体上铺展为光滑釉面的工艺过程,就称为搪瓷烧成。烧成的炉子与一般热处理炉相似,有连续式、周期式或者间歇式。烧成的工艺过程非常复杂,有些机理至今还没有完全弄清楚。但人们一般将釉层的形成过程归结为如下几个阶段:

第一阶段,原始原料的分解、化合与固相反应过程;第二阶段,粉末状态的物质经过加热处理,转化成凝块状物质,即发生烧结;第三阶段,随着温度的不断增高,釉料中不断发生化学分解、化合、扩散与溶解、烧结过程不断进行,釉料开始成为熔融态。当熔融的釉料能够充分流动时,对流作用使釉逐渐成为均质,并有气体放出。釉成熟后,粘度降低,流动性增加。因此,釉表面光滑,缺陷减少,机械强度提高;第四阶段,釉面硬化阶段,即熔融的釉冷却成玻璃质的覆层。具体过程为:随着温度的降低,釉层从低粘度的流动状态逐渐转变为高粘度的塑性状态,当达到玻璃转化温度 T_g 以后,凝固成脆性的玻璃态。釉熔融液在冷却过程中的状态变化如图 17-2-2 所示。

三、搪瓷层的基本构成

金属表面的搪瓷层可以一次涂搪,也可以两次或者多次涂搪。无论哪种方式,它们都会由金属基底到瓷面生成一定的过渡层,从而使金属、底釉、面釉牢固地结合起来。因此,搪瓷层可以分为性能不同的 6 层,如图 17-2-3 所示:①金属层;②金属与底釉的互渗层,又称密着层,或者第一互渗层;③底釉层;④底釉与面釉的互渗层,或者称为第二互

渗层 ;⑤面釉层 ;⑥表面层。瓷层实际上是第二层与第六层的总称。上述分层现象称为瓷层中的“层间互渗现象” ,其特征已为大量实验结果所证实。

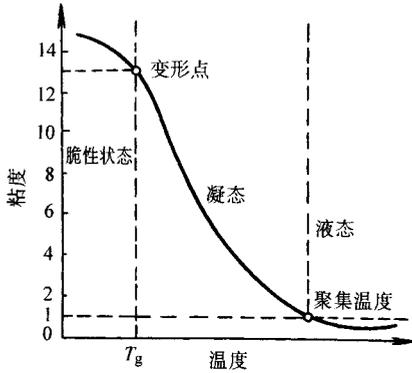


图 17-2-2 釉溶液冷却过程中的粘度变化

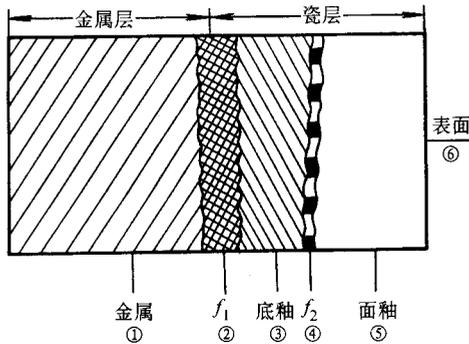


图 17-2-3 瓷层中分层及层间互渗示意图

必须指出 ,瓷层中存在的分层现象 ,极大地改变了整个瓷釉层的原始成分和瓷釉层的物理化学性质。因此 ,只是简单地按各原始瓷釉的配方来理解搪瓷层 ,就会带来较大的误差。

四、搪瓷制品的基本特点

搪瓷制品有两大基本特点 :第一 ,搪瓷是由金属和非金属无机材料通过特殊工艺以化学键方式实现物理化学结合而成。制造搪瓷坯胎用的金属及涂烧在金属表面上的非金属涂层 ,物理化学性能相差很大。因此 ,搪瓷制品是两类材料性能的最佳组合。第二 ,搪瓷釉近似于玻璃 ,而搪瓷层近似于晶体。搪瓷层是搪瓷釉经过涂烧后同金属牢固结合在一起的产物。搪瓷层具有比普通玻璃强得多的遮盖力 ,即乳浊度。这主要是因为瓷釉

经过涂烧,在其玻璃相中镶填了大量晶质物质。

搪瓷涂层的主要优点如下:①耐酸、耐碱。目前已能制造抵抗除氟化氢以外的有机酸、无机酸和碱腐蚀的搪瓷;②耐热。可以制造1000℃以下工作的耐热搪瓷,现在甚至能制造耐1000℃以上的超高温搪瓷;③耐磨。可以制造可达莫氏硬度8级的耐磨搪瓷;④耐压。可以经受78~196kPa的压力;⑤耐寒。可在零下100℃保持稳定;⑥绝缘。可以做高压绝缘涂层;⑦表面光滑美观。

此外,搪瓷技术还有一个最重要的特点,那就是大批量生产时价格便宜、经济。但是,搪瓷技术的主要缺点为:釉层的原料复杂、多元,搪瓷工序多,它们都对釉层的质量产生很大的影响,任何一道工序的失误容易导致产品报废;生产过程需要高温,环境条件比较差,单件或者小批量生产成本高。另外,有些原料有一定毒性。尽管如此,搪瓷涂层仍然得到了广泛的应用。

第三节 搪瓷涂层的应用

一、日用搪瓷

主要为日常生活用品,如面盆、口杯、洗衣机、电冰箱、烧锅等。

二、艺术搪瓷

主要用于制造纪念碑、人物像、风景艺术板和客厅的装饰板等。首饰用搪瓷,如耳饰、项饰串珠、花瓶等,都属于艺术搪瓷。

三、建筑搪瓷

主要制造搪瓷瓦、搪瓷墙棉板、搪瓷钢屋架、桥梁钢筋、洗澡盆和家具等。

四、耐热搪瓷

主要用作汽车、拖拉机、火车的排气管、工业烟囱、反应炉,以及用于飞机、火箭高温部分的保护涂层等。

五、电子搪瓷

主要用于高温电机、变压器、电感应加热器、电子元件等绝缘涂层。

六、耐磨搪瓷

主要用于轴承套、传播推进器、防水冲刷、抗气蚀及耐磨的水轮机叶片等。

七、医用搪瓷

主要是制造医疗用具,如手术盘、手术台、手术室墙板、大小便器等。

八、化工搪瓷

主要是制造化学反应锅、反应管、反应塔和防护罩。

九、发光搪瓷

主要用于电影院、铁路等处作指示或者危险标记。

十、红外搪瓷

主要制造利用太阳能的阳光红外吸收罩、远红外发射元件等。

第三章 提高粘接强度的聚合物激光表面处理技术

第一节 概 述

粘接材料能够应用的合适表面处理方法对胶黏剂的质量与数量有很大作用。表面处理的化学改性和机械互锁两种方法影响系统的粘接强度和耐久性。

各种不同表面处理方法应用于塑料、金属、复合材料及陶瓷粘接件,这些方法有研磨、化学处理、热焊接和等离子体蚀刻。

准分子激光紫外(UV)辐照提供了一种新的粘接前表面处理和表面改性技术,能处理各种材料和粘接件。这种技术可替代对生态不友好的常规化学蚀刻和研磨处理方法。

使用化学、物理或机械分析的方法来测试 UV 辐射对聚合物、复合材料、金属及陶瓷的处理效果。通过不同几何形状的粘接件暴露在高温和潮湿环境中及敞开时间来检测粘接强度和耐久性。

本文提供的试验结果表明,UV 激光表面处理和改性极大地改善了粘接的剪切、拉伸及剥离强度,同时也改善了硬度、磨损、传导性能及外观。

最佳 UV 激光处理参数(强度、循环速率、脉冲数量)与基体材料及其化学特性有关。处理时随着 UV 激光脉冲的数量和能量增加到基材的特征临界值,粘接破坏模式从界面扩展到胶黏剂。

后面现象产生的形态变化(均匀的粗糙度)和化学改性可通过扫描电镜谱(SEM)观

察,通过电子光谱的化学分析(SECA)、俄歇电子能谱、傅里叶红外变换(FTIR)光谱和接触角的测量来观察污染物的除去。已有几种模型试图预测辐射的效果,但至今还没有一种取得成功。UV激光主要通过光化学机理影响材料,高能量时也观察到热效应。

准分子UV激光是一种对几乎所有材料都能使用的简单表面改性技术,具有精确、清洁的特性,能严格控制在材料表层,而不会对材料本体产生伤害。

第二节 粘接的表面预处理

一、概述

要获得各种粘接接头优良的耐久性及粘接强度,粘接前表面准备(粘附件预处理)是必要的。表面处理除去弱的边缘层,清洁表面,改变表面能(主要通过氧化作用),改善表面微观形态的特征。这些变化的最后效果是增强表面结合、粘附件机械互锁和抵抗水分和湿度引起降解的能力。

通过合适表面处理改善粘接存在五种不同粘接机理:

- ①机械互锁机理——胶黏剂的机械钥匙进入基材;
- ②扩散机理——聚合物分子通过表面相互扩散(仅对聚合物基材);
- ③电机理——由于两种不同材料的接触,粘接行为类似充电电容器;
- ④吸收机理——粘接强度来自界面处化学主价键及次价力作用;
- ⑤酸碱机理——基于给体-授体互相作用,广泛存在并遵循与粘接相关的表面相互作用理论。

不同的粘附件要求的预处理方法不同。塑料是最难处理的粘附件,原因如下:

- ①塑料类型很多,它们的行为与特征有很大的不同;
- ②与金属及陶瓷相比,塑料和胶黏剂的机械性能对温度依赖性更强;
- ③大多数塑料具有较低的表面能,有必要通过塑料表面苛刻的预处理提高胶黏剂对塑料的润湿能力;
- ④塑料包含众多的组分,它们在一组塑料中的作用完全不同,特别是润滑剂与增塑剂严重影响粘接,这种影响与组分从本体到表面的迁移和温度的影响有关。

二、预处理工艺

为了获得粘接件的最佳粘接强度,有必要使用特殊预处理工艺增加粘接件表面能。这些工艺可分为三种类型。

(一)机械工艺

1. 喷砂处理。
2. SiC 或 SACO 喷砂(用硅酸盐涂敷的喷砂材料,处理时涂层转移,与处理表面粘接)。
3. 打磨、刷涂处理。
4. 研磨处理。
5. 去皮处理。

(二)化学处理

1. CSA(铬酸-硫酸)浸泡处理。
2. 臭氧处理。
3. 有机溶剂处理-蚀刻。
4. 使用化学活性物质覆盖-底涂。
5. 活性金属的沉积。

(三)物理化学处理工艺

1. 低压等离子体处理。
2. 电晕放电处理。
3. 热处理。
4. 火焰处理。
5. 离子蚀刻。
6. 激光辐照。
7. UV 光辐照。

本文主要研究 UV 激光处理技术,替代上述许多特殊表面处理方法。

第三节 激光的类型

多种商业应用的激光系统已用于材料的表面处理,包括 CO_2 、连续和脉冲的涂钹的钨-铝氧化物(红宝石)及准分子系统(见图 17-3-1)。用于表面改性主要包括 CO_2 、Nd:YAG 和各种波长的准分子激光, CO_2 、Nd:YAG 激光工作区域是在红外区,与此存在明显区别的是准分子激光工作区域是在紫外区。产生相同的热效应,红外激光比紫外激光所需入射能量多得多,从而导致大量结构与组成的变化。由于紫外工艺(微米)比红外工艺(几百微米)的熔融深度少得多,后者处理的最后表面要平滑得多。

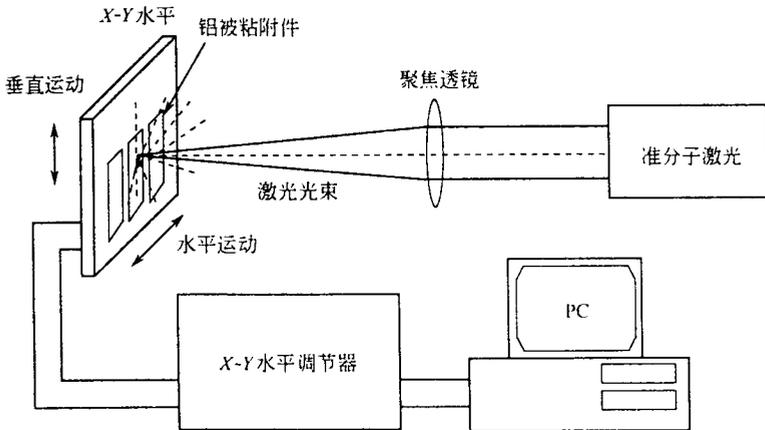


图 17-3-1 表面处理的准分子激光系统

选择激光源和操作参数需考虑大量重要因素,包括波长、能量密度、光束的直径、光束的速度、光束的聚焦、光束的交迭、输出模式、脉冲长度、扫描及循环速率。增加光束速度及降低横向速度能增强激光效果。暴露时间(停留时间或脉冲长度)强烈影响深度。较长的暴露时间导致较深的熔融或消融,金属产生较多的表面合金。准分子激光由于浅的熔融深度和较短的脉冲时间导致可忽略的表面形态,能够克服 IR 激光存在的这些问题。

准分子激光是化学气体激光,基于分子从强的激发状态到弱的不稳定基态的发射。激光使用稀有气体的卤化物如 ArF ,是一种重要的准分子激光物质。

这些激光常使用含有 1% 卤素和几个百分比的稀有气体(Xe 、 Kr 或 Ar 中的一种)的

混合气体,其余的是缓冲气体(Ne 或 He)。混合物用电弧激发,分子(如 ArF)分裂成两个准分子,Ar 和 F 形成激发分子(ArF*)。当回到游离的基态时,这些分子在 193nm 发射激光辐射。激光的波长取决于稀有气体卤化物的组成(表 17-3-1)。

表 17-3-1 一些准分子激光波长

准分子气体	波长/nm	准分子气体	波长/nm
ArCl	170	KrF	248
ArF	193	XeCl	308
KrCl	222	XeF	351

准分子激光以脉冲模式进行。脉冲时间在 10~60ns 之间。为获得高的脉冲能量,操作压力为 196~489Pa(1.47~3.67Torr)。通过 X 射线离子化可获得完整均匀的激光束。

193nmUV 激光脉冲是伴随气体分子和从辐照基体产生的单体蒸气而产生冲击波。固体聚合物材料也喷射出分散的细小微粒,观察不到熔融情况。在 284nm 微粒变为小液滴喷沫,表面熔融和再凝固。在 308nm 产生非常接近基材的不透明材料。

许多材料用准分子激光辐照时在 UV 范围内具有高吸收系数,因此激光的能量被吸收在 0.1~0.5 μm 薄的表面层。由于 UV 激光高的光子能量,特别使用 ArF(6.6eV),几乎所有的有机材料的化学键直接发生破坏(有机键能几乎都小于 6.6eV)(图 17-3-2)。

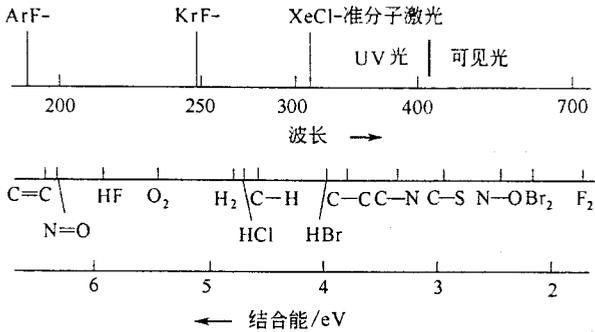


图 17-3-2 各种波长辐射能和各种化学键断裂能对照图

从 200~150nm 的电磁波定义为远紫外辐射。狭窄波段(从 200~180nm)是聚合物光化学改性可行和高效的区域;光的能量超过大多数典型的有机聚合物化学键的强度,因此能非常有效地产生光化学反应。几乎所有有机化合物(饱和的脂肪族碳氢化合物和碳氟化合物除外)在这区域内有强的吸收。现已确定,这种辐射在穿透有机聚合物约 300nm 时吸收强度达到 95%。聚合物对光子的吸收遵守比耳定律。结果表明,辐照范围内有大量的化学键断裂。一般地,在这段波长范围内有机分子辐照寿命是兆分之一秒。

级。聚合物链的键断裂常伴随着再结合过程,因此反应的最后结果是失去小的气体分子(CO , CO_2 , H_2)和聚合物线型结构的断裂产生的降解。由于空气的存在,氧气捕俘自由基末端,引发氧化产物,进一步光分解而产生较小碎片。延长辐照时间可控制聚合物蚀刻。当光电子以高强度和短周期脉冲传输时,辐照范围内碎片的浓度一般达到很高值,当它超过极限值时,导致碎片自发发射到气相(消融的光分解)。

因为短的激光脉冲时间,实际上没有热量流过辐照区域的边界,因而在没有热损害的情况下达到高精度。

区分下列两种情况是非常重要的。分子由激发态变成结合态伴随深度反应的可能(如跟大气中的氧、光氧化),这些反应常常在低能量和低脉冲数下发生;分子由激发态变成非结合态伴随着直接的分裂(光分解),这一过程发生在高能量和高脉冲数的固体聚合物中。这两种过程同时发生,但一种占主导地位。最后,激光辐照时产生两种竞争机理:激光能量低,光化学反应占主导地位,引起化学改变,形成自由基,交联及氧化;激光能量高,热反应占主导地位,引起熔融,无定形化,键断裂,再结合等。

准分子激光过程不仅受激光参数的影响,同时也受材料性能、消融速度、能量极限值(表 17-3-2 和图 17-3-3)的影响。获得的性能是所有参数的综合作用的结果。

表 17-3-2 一些聚合物在准分子激光(XeCl)辐照下的消融行为

材料	极限能量(J/cm^2)	消融速度($\mu\text{m}/\text{p}$)	材料	极限能量(J/cm^2)	消融速度($\mu\text{m}/\text{p}$)
PI	0.12	0.5	PMMA	2.0	—
PEEK	0.2~0.28	0.5~1.0	PTFE	2.0	—
PES	0.24	0.8	PVDF	1.3	1.0
PET	0.18~0.29	1.7~1.9	PVC	0.5	1.0
PA	2.0	—	PE	3.3	2.0

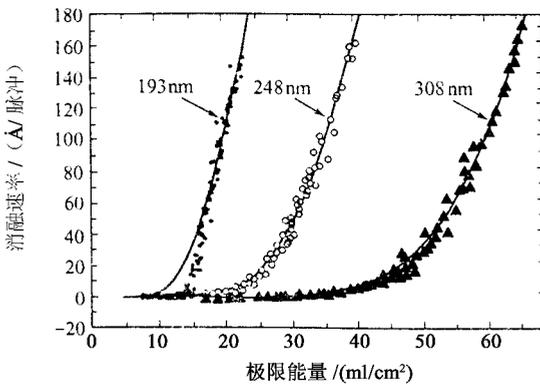


图 17-3-3 消融速率与准分子激光波长的关系

第四节 准分子激光的应用

自从 1975 年准分子激光发明以来,随着技术的进步,准分子激光已广泛用于工业领域。激光用于改变材料表面的特征,适应包括粘接性能在内的多种工业应用。激光已很好应用于切割、钻孔、焊接和机械加工,但文献数量显示主要的领域是表面改性并且发展很快(图 17-3-4)。激光是一种诱人的技术,因为表面改性不改变材料本体机械或物理性能而提供需要的表面性能,能产生表面合金,能处理从生物组织到陶瓷钻石类的各种各样材料。这种方法可替代其他有限的、污染的常规表面处理方法,如喷砂、蚀刻或焊接,产生职业健康、安全及环境危害的危险。

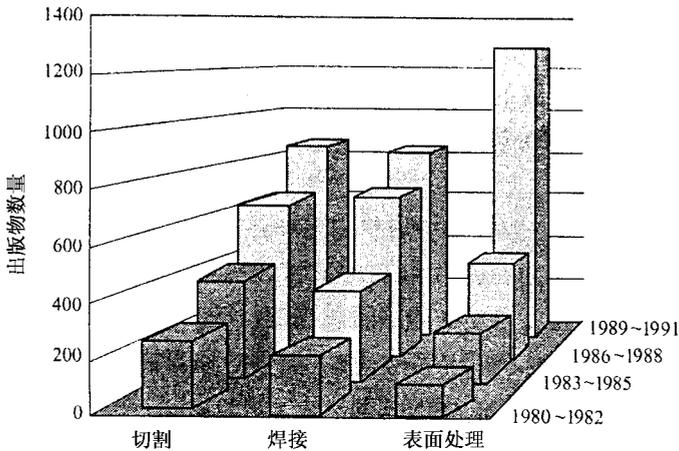


图 17-3-4 激光表面改性兴趣的增强

下面是一些激光应用的实例。

一、医学方面

激光表面改性在聚合物上产生柱状结构以改善聚合物的生物相容性,刺激中性粒细胞的运动。

CO₂ 激光处理牙齿粘接的 Ti 金属工具。

在 260mJ/p·cm²、450p 条件下,经 ArF 激光的牙釉处理产生粗糙表面和好的粘接强度(6~10N/mm²)。

ArF 激光用于人工聚烯烃血管的屏蔽成相处理,内壁产生疏水和亲水交换区域以维持血液的抗凝结性能。

二、微电子领域

改善黄金对铝基材料的粘接性能。

制造和修理行业用于蚀刻、剥离、清洁、结合及消融工艺。

三、金属喷涂和沉积

通过金属膜激光沉积对 Al_2O_3 进行金属喷涂处理。使用 UV 激光金属喷涂处理乙烯基丙烯酸、PET、PEN 纤维,产生一层容易金属化无定形层(几纳米厚)。

用激光处理改善喷涂层抗热侵蚀性能,利用激光再次融化涂层能除去基材缺陷和改善粘接,改变表面形态。涂层激光处理也产生树枝状固体溶液,低能量下细晶生长,高能量形成无定形相。耐久性和耐冲击性能得到改善。

在蓝宝石上沉积 Al_2O_3 和 Cu 用于电子包覆、信息处理及薄膜技术。涂层用 XeCl 准分子激光在 $0.75\text{J}/\text{p}\cdot\text{cm}^2$ 条件下处理,获得含有新化学键(Cu-Al-O)结晶 Al_2O_3 及集中微粒簇的改性层。

用 CO_2 激光在纤维上沉积碳使纤维增强,产生高密度和对织物的粘接性能,提高机械强度。

四、染色

用激光定色(在 366nm 用汞灯和 UV 激光辐射在纤维表面结合极性基团),可使织物纤维有效染色。产生氨基基团和双键,增加表面活性,改善润湿和染色性能。

清除纺织物和复合材料表面的试剂(IR 激光)。

用 ArF 和 KrF 准分子激光在 $57\text{mJ}/\text{p}\cdot\text{cm}^2$ 条件下辐照织物纤维 PET、尼龙 66 和碳纤维,尼龙条件是 10p ,PET 是 30p 和 $114\text{mJ}/\text{p}\cdot\text{cm}^2$ 、2Hz。激光引起表面粗糙和化学变化,两者增强了染色、粘接和润湿效果,改善了光学性能。

碳纤维和玻璃纤维的处理改善了复合材料的母体和纤维的粘接性能。

五、印刷

在刮擦、钻孔和平板印刷时使用激光。

157nm 的 F_2 激光用于在 PI(聚酰亚胺)、PET 和 PE 薄膜上平版印刷。在 $5\text{mJ}/\text{p}\cdot$

cm² 时 PI 显示最佳结果。

ArF 准分子激光用在柔软片层材料(塑料和织物)上制取图案和钻微孔。

六、金属机械加工

激光处理使表面产生马氏体相,能够改进钢的硬度。

通过合金化降低表面摩擦,准分子激光常用于改进陶瓷和金属的表面。

七、消融

激光常用于消融聚合物表面。

八、聚合

激光能也常用于引发单体聚合反应。在 200p 条件下采用 XeF₂ 准分子激光下(351nm),MMA 单体的发生光聚合反应。PDA(pentacosadiynoic acid)单体在 8mJ/p·cm² 条件下,采用 KrF 准分子激光发生交联反应。使用 ArF 准分子激光使晶片上吸附丙烯酸单体进行聚合反应能获得均匀无缺陷的膜。

九、过滤

激光处理能用于微粒的过滤(高粗糙度吸附微粒),用作化学催化反应、增透表面、超声波衰减的有效基材。

第五节 胶黏剂和粘接件

激光处理改善粘接性能已在各种连接材料中得到应用。聚合物粘接件可分为两大类:强吸附和弱吸附。强吸附材料如 PI、PET、PEEK(聚醚醚酮)、PES(聚酯)显示较低的能量极限值,与激光相互作用良好。消融速率在低强度时与能量成对数关系,在高强度时与能量成线性关系。弱吸附材料如 PMMA、PA(聚乙醇)、PE、PVDF(聚偏二氟乙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)具有高的能量极限值。经过一定量激光脉冲后 UV 散射时消融就停止,等离子体覆在表面。

下面是一些用准分子激光处理聚合物实例。

Teflon(特氟纶)与 SS(不锈钢)使用环氧胶黏剂时的粘接。ArF 准分子激光从 C—F 链中拉出 F 原子,用—OH 代替它们,生成一种亲水表面。单层剪切强度(SLS)为 10.78 MPa(110kg/cm²),没处理的材料为 196kPa(2kg/cm²)。

用环氧树脂粘接 PP。当用 12.5mJ/p·cm²、10kp 的准分子激光处理时粘接强度提高 500%达到 4.51MPa(46kg/cm²)。氢原子从辐照表面拉出,以 OH 或 C=O 基团代替,产生更好的亲水行为。采用 248nm 和 308nm、0.1~1J/p·cm²、1~200p 条件的准分子激光辐照同样的体系,粘接强度为 3.53MPa(36kg/cm²);所有 PP 粘接件破坏发生在粘接面附近。PP 与 EPDM 橡胶共混物与不锈钢用聚氨酯胶黏剂粘接,分别用 KrF 准分子激光在 0.1J/p·cm²、100p、3Hz 和 XeCl 准分子激光在 0.3J/p·cm²、20p、5Hz 条件下处理,用 XeCl 准分子激光结果较好,表面发现 C=O 和 OH 两种基团,粘接强度达 3.92MPa(40kg/cm²)。

ETFE(乙烯-四氟乙烯共聚物)与 PP 用 ArF 准分子激光在 0.1~0.5J/p·cm²、15p、1Hz 条件下辐照,PP 显示烷基酚和抗氧剂的分解,ETFE 产生 C=O 和 C=C 键并且诱导氧化。

PTFE 经 KrF 准分子激光在 60mJ/p·cm²、10Hz、甲基丙烯酸甘油酯气氛中处理,用环氧胶黏剂粘接剥离强度增加 1.2kg/cm。粘接强度的增强仅在芳香族聚合物添加胶黏剂(20wt%)后发生,如 PI、PEEK 或芳香聚酯(APE),剥离强度为 3kg/cm。XPS 分析显示 F 浓度下降,C/O 比增加。SEM 分析显示用激光处理产生 0.1μm 精细的粗糙度。

HDPE 用氰基丙烯酸酯胶黏剂(Loctit e401)粘接,使用 KrF 准分子激光在 250mJ/P·cm² 时处理,通过 X 射线光电子谱(XPS)、SEM 及 ATR 检测,显示层间剪切强度增加(比未处理材料增加 60%~70%)。

HDPE(6706)经激光处理后用氰基丙烯酸酯胶黏剂粘接显示优良的层间剪切强度。LDPE、HDPE 和 PP 用 ArF、KrF 或 XeCl 准分子激光在 120mJ/p·cm²、50Hz 条件下处理,粘接破坏时 SLS 粘接强度为 3~4MPa,而未处理时为 0.5~1MPa。经过处理,典型的效果为表面清洁、粗糙,表面产生新的官能团(C=O)。

PS 泡沫经 4J/p·cm²、2Hz、60p 的 308nmXeCl 准分子激光辐照,只有两层细胞深度消融。

PI 经 248nm 准分子激光在 135mJ/p·cm²、1p 条件粘接预处理,发现表面的 N 和 O 降低,仅在上层 10nm 厚处有影响。酰亚胺键断裂,重组重排,表面改性,有利于粘接。用 ArF 准分子激光预处理 PI(Kapton),使用丙烯酸胶黏剂粘接具有类似的效果,剥离强度得到改善。

PEK(聚乙醚亚胺)和PC(聚碳酸酯)用 ArF 准分子激光处理,改善用聚氨酯胶黏剂时的粘接性能。最佳激光参数总结见表17-3-3,剪切、拉伸及剥离强度相对于未处理的粘接件增长200%~300%,为胶黏剂破坏或混合破坏。表面清洁,形态变化和化学改性产生这种效果。

碳填充橡胶用激光处理也能改善与金属的粘接性能。

复合材料如用碳纤维增强的聚苯硫醚(PPS)或PEEK材料用准分子激光处理可改善粘接性能。众所周知,这些热塑性芳香族材料对胶黏剂树脂是惰性及不与胶黏剂反应。 ArF 准分子激光处理增加剪切强度400%,拉伸和弯曲强度及破裂韧性也同样增加。激光处理可得到清洁表面、均匀的表面粗糙度和高强度的交联表面。使用激光与常规处理方法后一些粘接强度的比较见表17-3-3。

玻璃纤维增强的液晶聚合物(LCP)聚酯用 KrF 准分子激光在248nm、430mJ/p.cm²、150p、10Hz条件下预处理,剪切和拉伸强度比未处理的LCP粘接件提高350%。破坏从界面到混合模式变化。激光处理引起纤维曝光和表面清洁。

用准分子激光处理金属的一些实例。

准分子激光与金属强烈偶合,改变形态和氧化状态,引起退火、合金形成及分离。

铝2024粘接件用 KrF 准分子激光在250mJ/p.cm²、15~20p、2Hz条件下处理表面,用环氧结构胶黏剂粘接。结果显示,形态发生变化,表面氧化,粘接强度比未处理的增加了24%,比Al阳极化处理增加了15%。激光处理粘接处显示较高的塑性变形、较大破裂韧性。铝2024粘接件同样用 ArF 准分子激光在190mJ/p.cm²、2000p、30Hz条件下处理表面,用环氧结构胶黏剂或增韧环氧胶黏剂粘接。结果表明,形态发生变化,表面发生化学改性,粘接强度比未处理提高700%,比Al阳极化处理提高150%。激光处理粘接处也显示出较高硬度和较高的润湿性能。

经 CO_2 激光处理的不锈钢显示一种 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变化,产生碳化形态和增强区域。

Ti与PMMA粘接用 CO_2 激光预处理,在10.6 μm 、3~10Hz、120~180mJ/p.cm²的条件下,分别在两种气氛(O_2 、 N_2)中,粘接强度提高到40倍。高强度激光辐照产生高电场和亚稳态,产生非化学计量的钛氧化物。

沉积Au与 Al_2O_3 粘接,用UV激光在 O_2 和加速退火至300℃处理,粘接强度比未处理的得到增加。当铝用激光在富氧气氛中处理时,金对铝的粘接强度显著增长,粘接强度达到50MPa,是未处理的500%。这种粘接的增强是由于熔化后快速凝固时在铝的表面形成高能无序态。

准分子激光辐照密封铬酸阳离子铝2024粘接件,用环氧粘接时粘接强度比未处理

的样品提高 150%。这是由于除去了水和铝表面松散结构的干燥,增加了粗糙度和结晶度。这种处理能粘接在离散区域硬的阳离子化铝,不影响周围领域的防腐保护层。

铜、黄铜、铝、不锈钢用 248nm 准分子激光(20ns,1Hz)处理,导致消融、粗糙度增加、清洁及粘接强度的改善。

沉积 Cu 与 Al₂O₃ 粘接,用激光处理。处理粘接件比未处理的粘接强度增加 200% ~ 400%。

用环氧树脂粘接钛和铝,粘接件用 248nm 的 KrF 准分子激光在 0.5J/p.cm²、5 ~ 20p、10 ~ 100Hz 时处理。铝受到的影响比钛大,产生更多的氧化物,粘接强度提高 180%。

下面是一些其他材料激光处理的实例。

碳纤维和芳氨纤维用激光处理后,与热塑性或热固性材料粘接形成复合材料。聚酰胺与 PETG(聚对苯二甲酸乙二醇酯)纤维也可用激光处理增强织物染色,改善表面结构,改善润湿性能,改善光学表面。

陶瓷常常能透过 UV 辐照,因此一般不是潜在的表面处理基材。令人惊奇的是,陶瓷粘接件也易受激光处理的影响,经激光辐照粘接得到改善。

熔化的硅土和压电的 PbZrT:O₃(PZT)晶片用高能量(2.2J/p.cm²、100p)激光处理后,显示对金属粘接有改善(拉伸强度提高 200%和混合型破坏),用 Cr 沉积时有良好镀层性能。

一些激光处理与常规处理粘接件的机械性能见表 17-3-3。

表 17-3-3 不同方法处理的粘接接口剪切粘接强度和破坏形式

粘接件/胶黏剂	表面处理方法		
	未处理 SLS (破坏形式) ^② /MPa ^①	常规处理方法 SLS(破坏形式) ^② /MPa ^①	激光处理 SLS (破坏形式) ^② /MPa ^①
聚碳酸酯/PU	3.5(A)	5.0(M)喷 Si C	7.5(C)
聚乙基亚胺/PU	2.5(A)	5.0(M)喷 Si C	5.5(C)
PEEK 复合材料(APC2/AS4)			
结构环氧 FM3002K	6.1(A)	14.7(M)喷 Si C	27.8(C)
结构环氧 AF163-2	21.7(A)	34.0(M)喷 Si C	45.4(C)
		20.0(M)等离子体处理	
铝合金/环氧	2.0(A)	10.2(C)非密封阳离子化	14.3(C)
铝合金/结构环氧	12.8(C)	42.9(C)非密封阳离子化	34.4(C)

粘接件/胶黏剂	表面处理方法		
	未处理 SLS (破坏形式) ^② /MPa ^①	常规处理方法 SLS(破坏形式) ^② /MPa ^①	激光处理 SLS (破坏形式) ^② /MPa ^①
密封阳离子化铝/环氧	4.5(A)	10.2(C)非密封阳离子化	11.0(C)
铜/改性环氧	6.1(A)	14.9(C)喷砂	14.3(C)
环氧与玻璃纤维/橡胶改性环氧 /覆铜玻璃纤维环氧	—	1.7(C)喷砂	25.6(A/M)
环氧玻璃纤维/丙烯酸胶黏剂/ 覆铜玻璃纤维环氧	—	8.5(C)喷砂	15.6(C)
覆铜玻璃纤维/环氧(丙烯酸胶 黏剂)/聚酰亚胺	剥离试验 1b/in	21.0(C)喷砂	25.0(A)
不胀铜/熔化硅土/RTV	—	3.6(A)氧化铝	5.6(C)

① ± 5% 标准偏差 (每组试验五个样品)。

② A—界面 ;B—混合 ;C—胶黏剂模式破坏。

第六节 表面测试

一、分析方法

激光处理或粘接破坏后的表面表征包括下列分析技术。激光微针质量分析仪 (PAMMA)能表征表面和本体组分的原子量或分子量。化学分析电光谱(ESCA)是一种灵敏的表面分析技术,提供导体和绝缘体材料表面顶部 4~5nm 范围内元素和化学键的信息。俄歇电子光谱(AES)是一种高空间分辨技术,提供表面 2~5nm 范围内的元素组成。傅里叶转换红外(FTIR)光谱提供有机材料分子结合信息。X 射线荧光(XRF)提供本体或薄膜无机结构的元素组成的光谱测量。使用能量色散的 X 射线扫描电镜(SEM/EDX)探测器,提供表面形态变化和原子组成。次价离子质谱(SIMS)提供表面碎片分子的分子量。表面张力、润湿和表面能可通过接触角测量来确定。表面粗糙度通过原子作用显微镜来测定。

二、测定步骤

不同基材使用不同参数的 UV 激光处理:波长、强度、循环速率、光束范围及脉冲数。

每种材料选择最佳激光处理的依据是结合处相应的剪切强度。根据 ASTM D - 1002 - 72 方法, 接合处性能用单层剪切 (SLS) 试验测定。破坏模式可用肉眼观察, 界面破坏 (没有粘接件)、粘接体破坏 (全部为粘接件)、或混合破坏。激光处理后和剪切破坏后表面形态用 SEM 方法分析, 分析前表面先喷涂 Au - Pd。激光处理后表面粗糙度和微观结构用 AFM 或扫描隧道显微镜 (STM) 分析。激光辐照和破坏时表面化学变化用外部镜相模式 FTIR 光谱研究, 在靠近法向入射处装备水平平台, 并用镀金的镜面作参照。激光处理的表面与未处理粘接件的比较, 激光辐照产生的化学变化可使用 Al K_a X 射线源、10kV、40mA、压力为 4×10^{-6} Pa (3×10^{-8} Torr) 的 ESCA 来研究, 粘接件激光处理后产生微观硬度可与接触角一样进行测试。

每次试验可采用两种对照类型: 未处理的基材或常规方法处理的基材。下面是一些例子: 热塑性或热塑性复合粘接件未处理或采用常规方法 (36 目 SiC 打磨) 处理。铝或密封阳离子铝粘接件对照未处理铝和/或根据 MIL B 8625 非密封铬酸阳离子铝。铜的参照物是黑色常规处理和喷砂, 玻璃纤维环氧参照是喷砂, 不胀钢和氧化铝的对照是氧化铝喷砂和硅烷底涂 (见表 17-3-3)。

第七节 最佳辐照参数

正如第三节指出的, 为获得最佳表面改性要考虑许多激光参数。当表面具有活性时, 最佳条件不是完全消融, 粘接特性非常优越。

表 17-3-4 总结了一些材料试验的最佳激光参数。从结果可看出, 不同的粘接材料需要不同的条件。纯聚合物容易活化, 激光处理需要的最低强度为 $0.1\text{J}/\text{p}\cdot\text{cm}^2$; 复合材料惰性大, 需要较高的能量 ($0.2 \sim 1\text{J}/\text{p}\cdot\text{cm}^2$); 金属和陶瓷具有强的化学结合和高的热传导性, 需要高能量 ($> 2\text{J}/\text{p}\cdot\text{cm}^2$)。预测最佳激光条件及与材料性能对应关系的模型还未建立, 有待于将来的研究。

表 17-3-4 不同粘接件激光处理参数的选择

粘接件	激光能量 ($\text{J}/\text{p}\cdot\text{cm}^2$)	循环速率 /Hz	脉冲数
聚碳酸酯	0.08	10	12
聚乙基亚胺	0.08	10	200

粘 接 件	激光能量 ($J/p \cdot cm^2$)	循环速率 /Hz	脉冲数
PEEK 复合材料/碳纤维(APC2/AS4)	0.18	5	100
	1.0	5	10
铝合金	0.19	30	2000
密封阳离子铝合金	0.8 ~ 1.9	30	100 ~ 1000
铜	2.7	10	50
玻璃纤维环氧	0.18	30	100 ~ 1000
覆铜玻璃纤维环氧	2.1	30	50 ~ 100
聚酰亚胺	0.18(Kapton)	30	1000
融化硅土	2.2	30	10

第八节 表面处理后的形态

激光辐照引起经过处理的粘接件表面形态的变化。这些变化与粘接材料、激光参数和处理气氛有关。主要影响是增加表面粗糙度,以至产生较大的表面积和胶黏剂的“钥匙”进入粘接件;另外产生均匀的表面粗糙度,导致规则均匀的表面微观结构,改善粘接性能,其优势超过了打磨处理。下面给出一些产生特别形态的实例。

激光辐照后出现的最常见特征是球滴。某些情况下,特别是当表面已经消融时这些球滴粘接性能差,容易除去(例如,在 Zn 和 Sb 或 Al 上);多数情况下球滴是坚韧的并且能够使胶黏剂进入粘接件(PC、PEI、PEEK、Cu、玻璃纤维)。

粘接件激光处理后的扫描电子显微照片显示,粘接件材料、激光能量和脉冲数不同,形态变化不同。PC 和 PEI 热塑性粘接件表面的全部区域上布满圆锥形和圆形的颗粒(见图 17-3-5 和图 17-3-6)。采用 $0.1 \sim 0.2 J/p \cdot cm^2$ 低激光能量处理碳增强的 PEEK,显示同样的颗粒,伴有部分暴露的纤维(图 17-3-7),采用较高(超过 $1 J/p \cdot cm^2$)激光辐照,表面平滑,伴有无序分布的裂纹(图 17-3-8)。

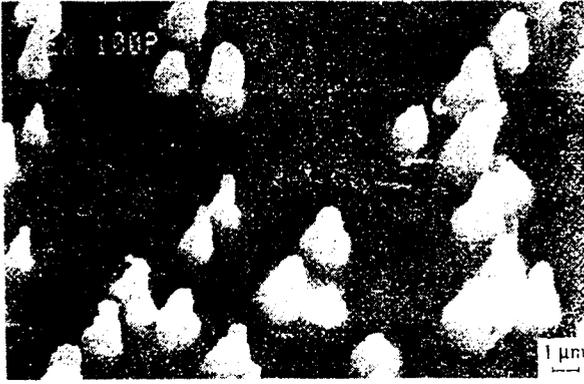


图 17-3-5 最佳激光处理后聚碳酸酯的表面形态

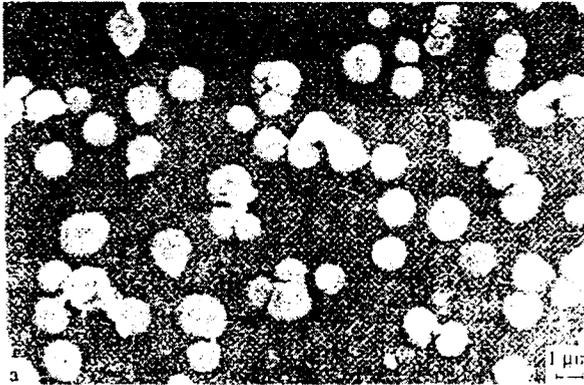


图 17-3-6 最佳激光处理后聚醚酰亚胺表面形态

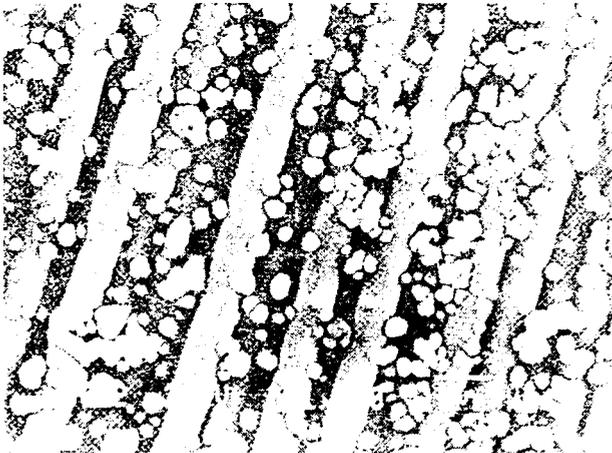


图 17-3-7 最佳激光处理后 PEEK-碳复合材料(低能量)表面形态

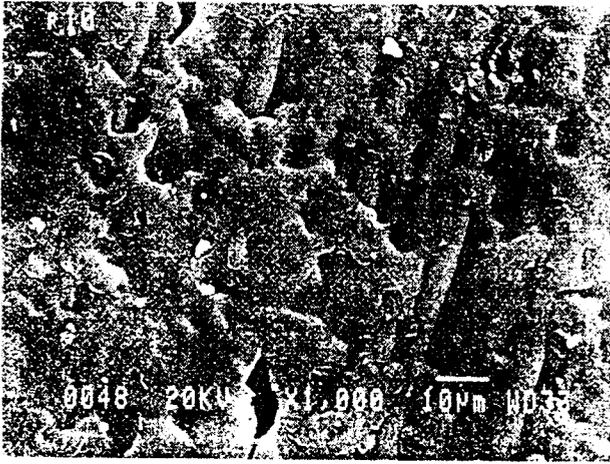


图 17-3-8 最佳激光处理后 PEEK-碳的复合材料(高能量)表面形态

激光处理 Al 粘接件的扫描电子显微照片显示,激光能量低($0.18 \sim 0.2 \text{ J/p.cm}^2$)没有形态变化。激光能量增加导致处理表面精细的微观结构,采用 0.7 J/p.cm^2 激光能量时显示约 $1 \mu\text{m}$ 宽的裂纹和细小孔排列(图 17-3-9)。

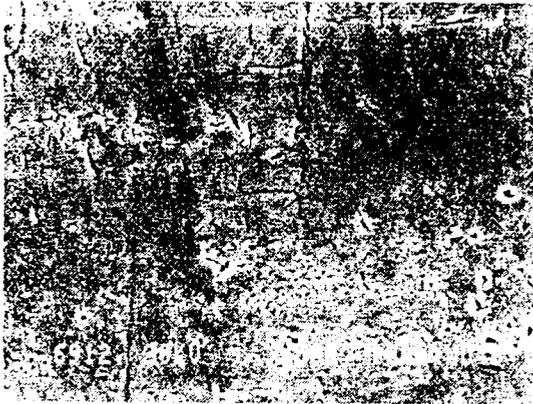


图 17-3-9 最佳激光处理后 Al 2024 的表面形态

低能量密度(0.2 J/p.cm^2)的激光辐照密封阳离子 Al 样品,经过 1000 个脉冲后,表面形态没有变化。 0.7 J/p.cm^2 的形态变化包括可能脱水引起的起泡,喷溅产生一些 Al_2O_3 球形小滴(由激光消融 Al_2O_3 引起)和裂纹(图 17-3-10)。低能量辐照铜由于氧化仅引起颜色变化,较高能量可观察到形态变化,圆球均匀布满整个表面(图 17-3-11)。

辐照玻璃纤维显示同 PEEK 复合材料同样的形态,不同之处在于颗粒被近似衍射图案的圆圈围绕。低能量辐照不胀钢显示颜色变化,较高能量时形态变化可描述为“月亮

样山脊和沟。能量很高时山脊变成平滑形状(图 17-3-12)。溶化硅土低能量显示没有变化,高能量时密封阳离子 Al 显示同样形态。

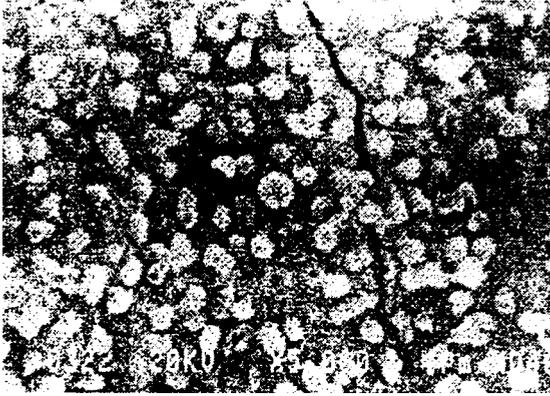


图 17-3-10 最佳激光处理后 Al₂O₃(阳离子 Al 2024)的表面形态

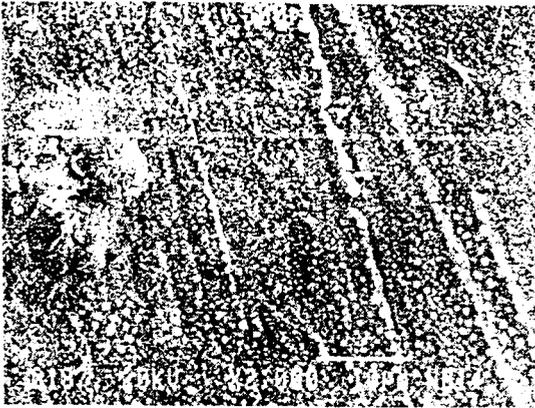


图 17-3-11 激光处理后铜的表面形态

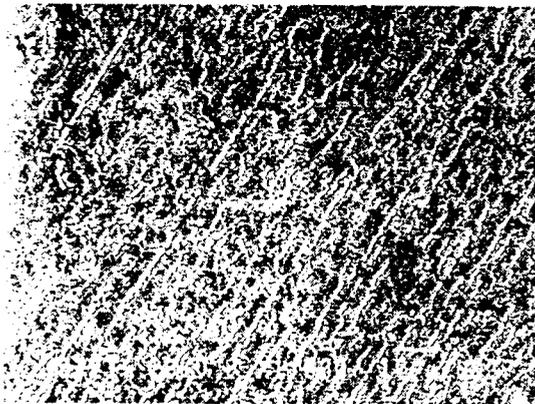


图 17-3-12 激光处理后不胀钢表面形态

Kapton 显示近似伸出表面的圆锥体特征(图 17-3-13)。所有这些形态增加了表面粗糙度,能够与胶黏剂机械互锁。

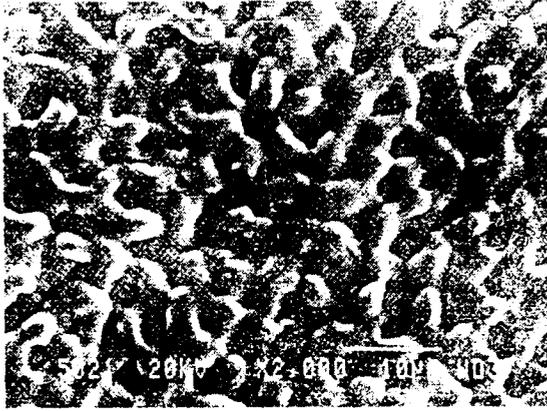


图 17-3-13 激光处理后聚酰亚胺(Kapton)表面形态

PTFE 显示约 $0.3\mu\text{m}$ 宽的小结结构,小结松散贴在表面。

PMMA 显示无规的波状结构,脉冲数目增加,深度增加。

不同聚合物薄膜,PEEK、PI、PES 和 PET 经过准分子激光(XeCl 和 KrF)辐照显示波纹状模样。均匀的主波纹之间能够观察到精细的次波纹。波纹的形成很可能是散射和反射机理。“山谷”腐蚀比“山峰”小,达到 $1\mu\text{m}$ 。经过一定数量的脉冲后,就像等离子体吸收激光能量一样达到饱和(提出一种模型),参看图 17-3-14。形态也受到生产时伸长方向或流动特征的影响。AFM 和 STM 研究显示,入射和表面散射波导致亚微米尺寸的周期性变化与形成的光滑表面平行。

用准分子 KrF 激光在 $29\text{mJ}/\text{p}\cdot\text{cm}^2$ 、 10p 时辐照织物纤维显示“山峰”和“山谷”形态,较高放大倍数时显示聚集态。较高能量引起“山峰”和尖锐特征之间距离的增加。在三种类型纤维试验中,PET 纤维是最灵敏的。碳纤维完全不受影响。PET 纤维显示波纹状结构,与纤维轴垂直。较高脉冲数引起粗糙的结构,这种结构很可能是由冻结应力产生的。

聚酯薄膜、PC、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和 PET 薄膜显示波纹结构和一些小结。这些结构与聚合物材料的均匀性、表面应力和流动性有关。只有在 $I < I_{\text{critical}}$ (消融)时才有形态变化,与基体的化学组成、波长及激光的辐照角有关。聚酯薄膜在表面交联,薄膜加热至 160°C 所有产生的形态将消失。

PEEK 热塑性聚合物在低能量或低脉冲数量时显示光滑条纹和微观熔合点,与循环速率或激光波长无关。在高能量或高脉冲数量时,产生无规结构,表面重新沉积残屑,免

遭进一步的蚀刻。

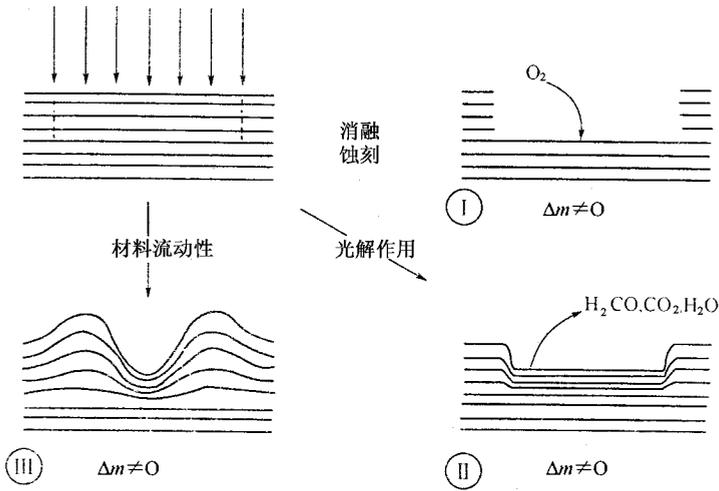


图 17-3-14 激光辐照形成波纹的不同机理

PVC 用 ArF 准分子激光在 $0.11\text{J}/\text{p}\cdot\text{cm}^2$ 辐照,显示圆锥形结构,在 $1\text{J}/\text{p}\cdot\text{cm}^2$ 时表面平滑消融。PEEK、PET、PVDF 和 PEI 也显示同样的现象。PC 在波状背景的顶部显示锥形结构。由于在辐照时锥形结构的坍塌, PVDC 具有冰淇淋状的锥形结构。PS 显示绒毛似的锥形,因为材料从表面上喷射。

激光辐照表面产生的特征深度和大小随辐照时间和/或激光能量而变化。脉冲能量或数量越大,特征越稠密,达到极限值发生消融。该点的形态变化与 IR(CO₂ 激光)处理结果相似。

激光处理时陶瓷也受到影响,表现的形态变化如下。

Al₂O₃ 经过激光处理(6J 能量),由于组成和多孔性变化而变得光滑。其他陶瓷材料如熔化硅土或 PZT 晶片发生同样的现象。由于产生很浅的颗粒,粗糙原始晶片变得平滑,激光能量的增加使颗粒更加稠密。Al₂O₃ 和 Si₃N₄ 快速凝固时表面都显示锥形和熔岩结构及高度无序的特征。

金属激光辐照显示的特征不同于聚合物。激光产生的等离子体发生震动波,使材料变形并且通过液流形成条纹,形成同心环,表面粗糙然后均匀氧化。

激光处理后 Ti 表面外形与熔融冷却相似或在 20p 辐照形成 $3\mu\text{m}$ 宽的周期性“山脊”,在 5p 辐照时形成 $1.6\sim 1.8\mu\text{m}$ 宽的周期性“山脊”。

铝 2024 形成同心圆形波, $8\sim 12\mu\text{m}$ 宽,结构相对平滑。

SEM 显微照片清晰地显示,几乎所有 UV 激光处理的粘接材料由于机械互锁而粘接

性能增强。粘接本体破坏模式表现在每个覆盖粘接件的胶黏剂层和在激光处理时形成颗粒或泡沫的复制品。粘接本体破坏模式远比未处理界面破坏模式的粘接性能好得多。图 17-3-15 和图 17-3-16 显示阳离子铝和热塑粘接破坏时,表面形成的复制品显微照片。PEEK 复合材料、Cu、玻璃纤维、不胀钢、熔化硅土和其他材料也观察到同样的现象。

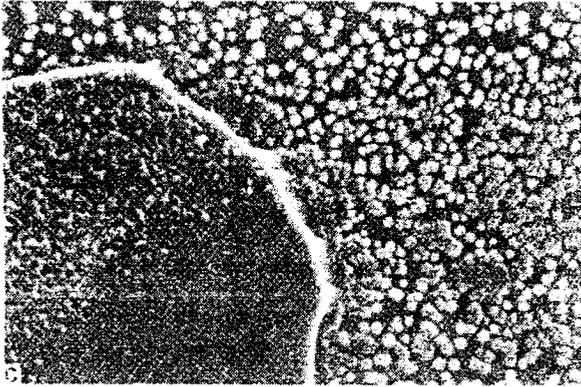


图 17-3-15 激光处理、粘接和粘接件剪切试验后的表面破坏,观察到小球复制品的形态(PEI)

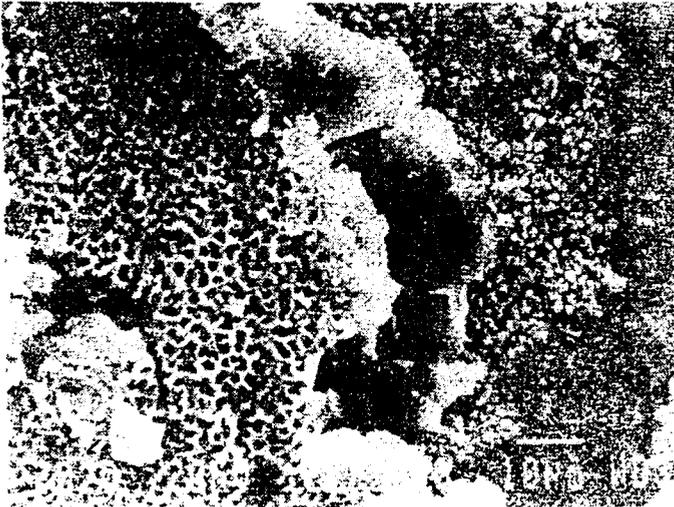


图 17-3-16 激光处理、粘接和粘接件剪切试验后的表面破坏,观察到小球复制品的形态:Al₂O₃(阳离子 Al 2024)

值得注意的是,即使有时肉眼观察认为存在部分界面破坏,但高倍放大镜显示激光处理的粘接件表面有薄层胶黏剂。

在高激光强度或高脉冲数量情况下,由于消融使粘接件处理层弱化,导致热塑性表面变形露出的复合物纤维、铝和阳离子铝表面熔化的树枝状区域存在松散连接的颗粒,铜表面和陶瓷辐照范围内熔化的平滑区域松散地粘附球体。

第九节 激光处理的效果

本章讨论的主要效果是改善与材料处理后的粘接性能。通过表面粗糙、污染物的清除、化学改性、甚至某些情况下表面层交联和产生抗湿疏水层,达到这种效果。激光辐照除改善粘接性能外,还有其他一些特殊效果,除粘接或涂层外还能得到其他应用,本节将详细列举。

激光处理后胶黏剂剪切强度比未处理提高 200% ~ 600%,比常规方法提高 100% ~ 200%。与预期结果一致,热塑性复合材料吸收系数最高,效果最好。

肉眼观察表面破坏模式的结果显示,非激光处理的表面破坏模式为界面破坏,而最佳激光操作条件下大部分为粘接本体破坏,表明界面的粘接得到明显改善。

除前节所述的明显形态变化外,UV 激光处理的粘接件发生化学变化,特别是氧的形成和消除。这些变化可通过 FTIR、XPS(或 ESCA)描述。由于碳酸键的断裂形成羟基和羧基,聚碳酸酯表面极性增强。这些变化很可能增加表面反应性能,增加粘接强度。SEM 可观察到下面现象:即使对于主链上的芳香部分,能量更高会引起大量降解,外层弱化,粘接强度降低。

聚乙醚亚酰胺采用准分子激光处理,FTIR 分析显示主要在酰胺环上发生较小化学变化,形成聚酰胺酸,改善表面化学活性。

碳纤维增强的 PEEK 复合材料的 FTIR 分析显示,碳酸键断裂形成羧基和醛基,增强粘接性能。同时外表面层大量交联,形成没有薄弱界面的坚固表面。用 FTIR 观察,由于降解和消融的原因,较高激光能量导致整个光谱峰降低(图 17-3-17)。ESCA 分析证实了 FTIR 结果,并发现了激光处理的另一重要优点,处理开始阶段通过从粘接件表面蒸发污染物和弱的边缘层清洁表面(图 17-3-18)。这种效果在所有粘接材料试验中都可观察到。

激光处理阳离子铝的 FTIR 光谱显示,吸收水分子和结构水分子从阳离子膜除去,羟基脱水形成氧化铝。FTIR 观察到纯 Al 合金经激光处理后,表面形成新的 Al 氧化层。

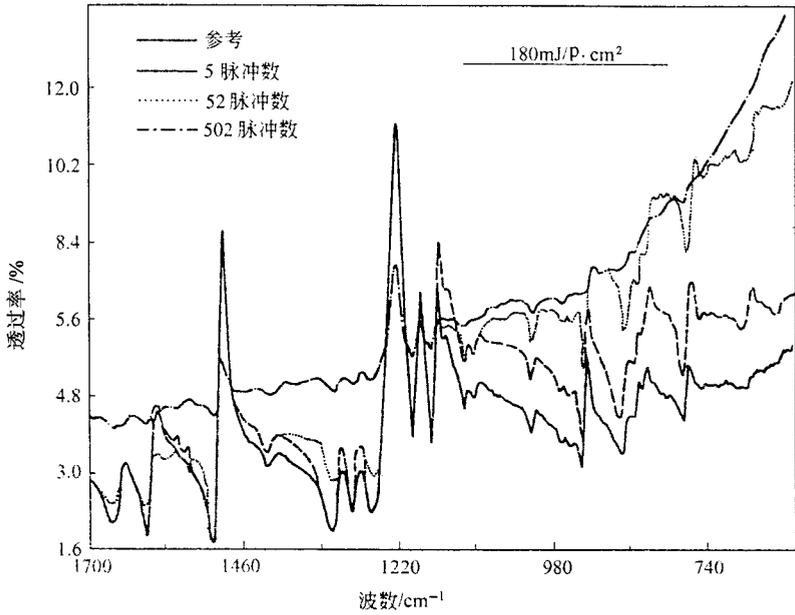


图 17-3-17 PEEK/碳复合材料的 FTIR 光谱(0.18J/p·cm² 激光处理,不同脉冲数量)

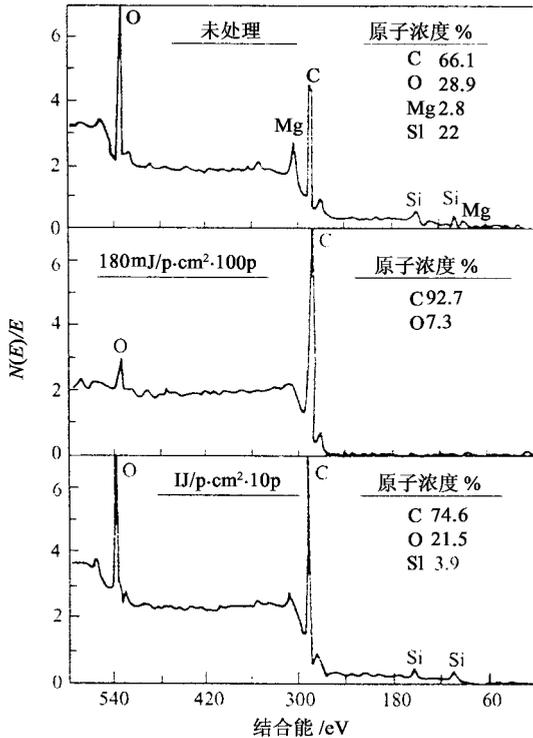


图 17-3-18 PEEK/碳复合材料的 C_{1s} 和 O_{1s} ESCA 光谱激光处理前后的比较

用 KrF 激光处理 PET, O/C 比率下降。PEEK 也发现氧损失导致表面极性降低(损失 CO 和 CO₂) ,形成疏水表面。这种现象对粘接前表面干燥除湿有利。

陶瓷粘接件表面氧气过量,能生成强的金属-陶瓷键。激光辐照陶瓷(熔化 Si 和蓝宝石) ,根据辐照机理有两个阶段,一是光化学消融的温和过程,二是具有侵蚀性的高速热消融过程。第二阶段吸附氧生成一种不含水分子的稳定的新氧化物。

用准分子激光(18mJ/p·cm²)辐照 PI,由于失去 C=O、N=O、C₆H₆ 和 C₂H₂ON₂O₅ 导致 O 浓度降低。

激光处理前抛光金属粘接件,测量显示 Cu 和 Al 两者微观硬度稍有增加(约 4% ~ 8%)。这种硬度增加在其他激光处理过程(焊接、切割、印刷等)也很典型,可能由表面氧化和反复熔融及浓缩引起的。

Al 和 PEEK 复合材料激光处理后的润湿特性可通过接触角来测定。Al 粘接件由于表面化学改性(氧化)接触角降低(更好的润湿),PEEK 复合材料由于交联增加水中接触角增加,极性降低,疏水性增强。使用疏水液体(亚甲基碘)证明了这种假设(表 17-3-5)。疏水性增强有利于表面干燥和潮湿环境下的耐久性。

表 17-3-5 激光处理前后的粘接件接触角和粘接剪切强度比较

粘接件	表面处理	接触角 $\theta(^{\circ})$		SLS /MPa
		H ₂ O	MeI	
APC-2/AS-4 PEEK 复合材料	未处理	34	52	5.9
	0.18J/p·cm ² 、100p	110	43	27.2
	1J/p·cm ² 、10p	59	8	27.8
Al-2024	未处理	90	—	12.8
	阳离子化	— ^①	—	43.0
	0.18J/p·cm ² 、2000p	41	—	34.0

①阳离子表面与水反应。

准分子激光处理陶瓷材料发现另一个有趣的结果:AlN 除去 N 原子后变成 Al 而导电。我们观察到 PZT 晶片有更好的导电性,表面可探测到纯金属。这种现象能够用于增强表面导电性能,能使这些材料焊接,或增强电化学反应性能。

用 1J/p·cm²、1p 的 UV 激光和 IR 激光辐照 Kapton,由于分解的芳香环剩余残片而表面烧焦,并产生 CN、HCN、C₆H₆ 和 C=O 基团。影响深度为 20nm。用 300mJ/p·cm²、50p 的 KrF 激光和一种 YAG 激光可观察到另外的结果,由于烧焦和极性基团(NH₂、C=O 和 OH)及石墨的形成,表面层的导电性增强。UV 激光(0.16J/p·cm²、100~200p

5Hz 和 IR 激光辐照 PMMA 能观察到类似的现象 ,表面烧焦 ,同时生成 CO 与 CO₂。这种现象可用来生产导电聚合物。

用 1.4kW 的 CO₂ 激光辐照沉积涂层 ,硬度增加 ,抗磨损性能改善 ,涂层强度和粘接、密封性能增强 ,孔隙减少 ,表面裂缝消失 ,支化树枝状结晶结构生长。这些效果可用于改善涂层性能。

金属可被熔化和蒸发而纯化 ,产生的氧化物与活泼金属隔离。这种现象能生成耐久性金属表面。

准分子激光处理主要优点之一是上述效果是对局部的影响 ,没有热量穿透材料本体 ,仅表面受到影响(在 30nm 内) ,这是因为振动波段反射弱 ,暴露时间很短。

消融是激光引起的另一种现象。它包括汽化导致材料损失、熔融流动 ,激光产生的等离子体与材料表面的化学反应。消融表面在空间技术中有广泛用途 ,如护热罩。

激光辐照 PET 结晶度增加。激光能量高 ,分子链断裂(UV 激光)或者自由基的形成(IR 激光) ,结晶度降低。激光辐照是局部作用 ,可形成混晶结构。PEEK 也观察到类似现象。

交联是一些表面辐照时观察到的另一种现象 ,由于表面层链的断裂而形成网络。支化和并发的表面交联导致一种热稳定、更坚硬和更耐磨的表面结构 ,表面耐疲劳、腐蚀和破裂的能力增强。

另一个效果是热塑性材料(如 PEEK)退火 ,即材料熔化再淬火。这有助于减少退火过程的时间和成本。退火降低材料表面残余应力 ,提高材料的耐久性。

第十节 与其他处理方法的比较

到目前为止 ,改进塑料与涂层粘接性能的表面处理方法包括 :机械打磨、擦涂溶剂、酸性或腐蚀性蚀刻后溶剂膨胀和电晕处理。这些处理方法都有局限性 ,促使人们寻找替代的处理方法。通常情况下 ,对一种材料有效的处理方法对另一种材料无效 ,因而对每种材料都要设计特殊的处理方法。机械打磨或喷砂要求操作者灵敏 ,环境脏 ,细小部位很难处理 ,生产能力难以提高。打磨后发生胶黏剂与基材的机械锁入 ,但潮湿环境中耐久性差。喷砂研磨也有职业健康、安全及环境方面的风险。擦涂溶剂和溶胀处理产生污染、安全和昂贵的危险处理问题 ,常常不能使用。酸蚀刻 ,虽然比溶胀有效 ,但经常出现

处置废物问题,容易处理过度并部分损害。

电晕处理的材料受到限制,只有简单外形的零件有效,处理效率低,有效时间短,因为电晕与周围空气有关,过程随时间和地点变化。由于处理的好坏随与电极的距离而改变,复杂的形状难以处理。电弧是常用的空气放电系统(电晕),热或电可能损坏覆盖的材料。电晕必须经过处理消除操作过程中产生的臭氧。

单独使用底涂剂处理是不够的,能够活化表面但不能提高表面粗糙度及清洁表面。使用底涂剂的浓度和数量(涂层的厚度)非常敏感。每一组粘接件-胶黏剂需要一种特殊的底涂剂。

等离子体处理具有与激光处理类似的优点,但需要特殊的环境和真空。处理材料需要彻底清洁,表面积累静电荷,妨碍生产。

远UV汞灯,仅在特殊气氛中能产生官能团,例如液体或气体,不发生消融现象,主要效果是在表面生成薄的无定形层。

CO₂激光很大程度上是一种热效应。Al 2024激光处理后只产生少量的表面改性,与环氧粘接的粘接强度比未处理仅增加22%。处理后可观察到光滑的表面和熔化树枝状结晶,没有机械互锁作用。

第十一节 表面激光处理的模型

许多模型试图解释激光辐照后材料的相互作用和表面出现的圆锥形特征及周期性波状结构。至今还没有能够解释各种现象的主导理论,也不能预测特殊材料获得最佳表面处理所需的不同激光参数。本节介绍部分模型。

激光与表面相互作用与波长有关,每种情况包含不同的物理机理:波长越短,相互作用和效果越显著。

激光辐照时产生波状结构的原因是:表面因入射和反射热量辐照产生等离子体,等离子体诱发的震动波产生波状结构。激光达到临界能量密度,表面熔化并产生等离子体。杂质或表面缺陷也能产生波状结构,因为一部分表面吸收激光辐照比其他部分强。一层一层逐渐形成岛样结构,产生波峰与波谷,断裂后形成锥形结构。

由于激发态电子的运动,193nm的准分子激光具有明显的光化学消融机理,这种行为不同于由于波长较长激光引起材料局部过热的热消融过程。

红外激光主要是热机理。粘接件吸收热量速率与激光参数(能量和脉冲数量)和材料特性(吸收率、比热容、密度)有关。计算的表面温度为 $T = (6 \sim 12) \times 10^3 \text{ K}$ 。

UV 激光与 IR 激光具有不同机理。大多数模型预测 UV 激光出现两种竞争机理:光化学机理和热机理。光热模型基于 UV 激光辐照的零级消融反应。消融主要影响因素是激光循环速率和处理材料的吸收系数。消融远在临界值之前的光化学过程就开始了,热量扩散能力低的材料仅有消融行为。模型预测最佳的脉冲持续时间与辐照材料的性能有关。

激光处理表面形成的温度梯度模型已经进行研究。受热与样品厚度、密度 ρ 、比热容 C_p 、材料热传导率 K 、激光强度 I 和循环速率有关,表面最高温度为 450K,在 460nm 深度时降低至室温。

准分子激光辐照聚合物的消融温度,可根据材料的密度、比热容、热传导率和激光的脉冲周期计算。ArF 激光的消融点非常明确,这是从光化学反应到热反应的过渡状态产生的。不同材料消融临界值见表 17-3-6。

表 17-3-6 消融温度和各种聚合物材料消融临界值(ArF 激光)

材 料	消融温度/K	消融临界值 (mJ/p.cm^2)	材 料	消融温度/K	消融临界值 (mJ/p.cm^2)
PMMA	1100	1600	PS	2200	800
PI	2700		PE	800	1780
PET	1500	30	PP	1000	
PC	2500				

消融有两个临界阶段:一个消融点基于表面污染和不均匀性,第二个消融点基于键的断裂和等离子体的产生。消融点与粘接材料的结构和形成等离子体的能力有关。消融开始前有一个诱导期,但材料的移动在极限值前就已经开始。

消融速率的增加是激光波长的指数,消融得到的表面温度符合阿累尼乌斯方程。

第十二节 激光处理方法的缺陷

准分子激光处理表面改性方法涉及的一些问题概括如下：

1. 高温不能保护涂层和改善粘接，激光处理局限于交联温度低于 150℃的胶黏剂；
2. 光化学是难以控制的非线性过程，聚合物表面掺加杂质(发色基团)能控制消融程度；
3. 小型激光准分子还未实现工业化，限制了修理行业激光的应用；
4. 高吸收率材料的扫描速度相对较低，导致一些粘接件处理过程时间长，成本高。

第十三节 激光处理方法的优势

准分子激光处理有许多优势：

1. 激光处理对许多材料都是高效的，因为渗透浅(30nm)，破坏键合的量子产率高；
2. 控制非常精确，仅表面受到影响，对本体没有不利的影晌；
3. 能清洁表面，除去所有污染物，吸附水和自然氧化物；
4. 避免表面溶剂处理产生的污染，有利于保护环境；
5. 具有很高的定域性和精确性，容易自动化和在任何几何形状的表面使用；
6. 粘接件在处理和粘接或涂敷应用之间可放置很长时间(14天或更多)；
7. 在室温和空气中处理，不需特殊环境。

第十四节 激光处理后的粘接使用寿命

使用寿命试验是用 UV 激光处理 A1 2024 - T4 和 PEEK 复合材料粘接件，粘接后在 60℃和 95%相对湿度(RH)暴露 60 天。期间没有观察到两种粘接件的降解，试验结果见

表 17-3-7。

表 17-3-7 APC-2/AS-4 粘接件不同表面处理的剪切强度
(与 FM300-2K 粘接后在热和潮湿环境中暴露)

时间/天 (60℃ 95%RH)	未处理	打 磨	激光处理 (0.18J/p.cm ² 、100p)
0	6.1±0.8 ^① (A) ^②	14.7±1.9(A)	27.2±0.8(M)
10	2.6±0.1(A)	16.6±1.5(M)	38.6±2.2(M)
30	3.9±0.4(A)	13.2±0.6(A)	32.9±6.0(M)
60	4.5±0.2(A)	12.8±1.5(A)	29.2±4.3(M)

① ±5% 标准偏差；

② A 界面破坏；M 混合破坏。

激光处理表面放置时间为 4~15 天。

第十八篇

模具、齿轮表面处理新技术

第一章 模具表面处理技术

第一节 概 述

众所周知,模具在使用过程中承受着各种形式的复杂应力。其表面更是处于较大的应力状态下,服役条件更为恶劣,模具的失效和破坏,往往发生在表面或由表面开始。模具表面性能的优劣将直接影响模具的使用及寿命。

模具表面强化处理的目的主要是赋予基体表面所不具备的性能,或者是进一步提高其所固有的性能。这些性能主要是表面的耐磨性、抗咬合性、抗冲击性、抗热粘附性、抗冷热疲劳性及抗腐蚀性等。

几乎所有的表面处理及表面强化处理方法均在模具表面处理上得到应用。目前已开发的适合模具表面强化的主要方法见表 18-1-1。

表 18-1-1 模具表面强化的主要方法

不改变表面化学成分的方法	改变表面化学成分的方法	表面形成覆盖层的方法
1. 高频加热淬火 2. 火焰加热淬火 3. 电子束相变硬化 4. 激光相变硬化 5. 加工硬化(如喷丸硬化)等	1. 渗碳 2. 渗氮 3. 渗硼 4. 渗硫 5. 渗金属 6. 复合渗(多元共渗) 7. TD 法 8. 离子注入等	1. 镀金属 2. 堆焊 3. 电火花强化 4. 化学气相沉积(CVD) 5. 物理气相沉积(PVD)等

本章鉴于篇幅有限,只选择主要方法加以阐述,而且也只能着重讨论这些方法的实质、评价及应用。对于详细的工艺操作过程及某些专用设备的使用,请参阅有关资料。

第二节 表面化学热处理技术

化学热处理是指将金属或合金工件置于一定的活性介质中保温,使一种或几种元素渗入它的表层,以改变其化学成分、组织和性能的热处理工艺。化学热处理的种类很多,一般都以渗入的元素来命名,常用的化学热处理方法有:渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硫、硫氮共渗、渗硼、硼氮共渗、渗铝、渗铬、渗硅、渗锌、盐浴渗金属,等等。

一、渗碳、渗氮、渗硫、渗硼

(一) 渗碳

在渗碳介质中加热,使钢的表层渗入碳的热处理过程称为渗碳。一般情况下,渗碳在 A_{c_3} 以上(850~950℃)进行。渗碳方法是最古老、应用最广泛的一种化学热处理工艺方法。它提高了模具表面层的碳浓度,使硬度、接触疲劳强度、耐磨性较心部有较大的提高,而心部仍具有一定的强度和良好的韧性。

根据渗碳介质的物理状态,渗碳方法可分为固体渗碳、液体渗碳、气体渗碳、真空渗碳和离子渗碳。下面简要介绍一下气体渗碳。

气体渗碳采用液体或气体碳氢化合物作为渗碳剂,这些渗碳剂在炉中形成含 H_2 、 CH_4 、 CO 少量 CO_2 和水蒸气的气体,使钢件在高温下和气体介质发生下列渗碳反应:



气体渗碳剂一般应满足下列要求:有可靠的供应来源;化学成分稳定;含硫和其它杂质少;容易进行有效的化学反应;分解转化完全,不积或少积炭黑(在制备可控气氛时要求更高);价格低廉;便于运输、贮存和管理。常用的气体渗碳剂有煤油、丙酮、苯、甲醇、天然气、工业丙烷和丁烷等。

气体渗碳炉分周期式炉和连续式炉两大类。

气体渗碳工艺规范需根据工件的钢种、形状、装炉量,工件对渗层深度、表面碳含量和渗层碳浓度梯度等要求和设备条件来决定。

渗碳主要用于要求承受很大冲击载荷、高的强度和好的抗脆裂性能。使用硬度为 58~62HRC 的小型模具。如用 Cr12MoV 钢制的八角模寿命很短,往往不到 2000 件就断裂,现在用 20Cr 钢加渗碳处理来制造,在渗层深为 1.0~1.2mm,硬度为 60~62HRC 时,一次寿命可提高到 3 万件;W6Mo5Cr4V2 钢制螺母冲模经渗碳淬火处理后,使用寿命比常规工艺处理的提高 2~3 倍;热挤压 GCr15 钢轴承套圈用的 3Cr2W8V 钢挤压模,经高温渗碳处理后,其使用寿命可提高 7~10 倍;W18Cr4V 钢制冲孔冲模,经渗碳淬火后,其使用寿命比常规工艺处理的可提高 2~3 倍;还可以用 65Nb 钢渗碳处理来代替 Cr12MoV 钢制造冷挤压模具,65Nb 钢制的冷挤压模经真空渗碳处理后,其寿命可达 3 万件,而用 Cr12MoV 钢经淬火回火处理的寿命仅为 4000 件。

(二) 渗氮

渗氮是向钢的表面渗氮以提高表层氮浓度的热处理过程。渗氮的目的是提高工件表面硬度、耐磨性、疲劳强度及抗咬合性,提高零件抗大气、过热蒸汽的腐蚀能力,提高抗回火软化能力,降低缺口敏感性。

常规气体渗氮周期长,生产率低,费用高,对材料要求严格,因而使其在应用上受到一定的限制。长期以来人们不断努力寻求新的渗氮途径,目前有许多新的工艺已经日趋成熟,正在生产中被广泛采用。例如离子渗氮、真空渗氮、电解催渗渗氮、氮碳共渗等。

模具在渗氮前一般进行调质处理,为了不影响模具的性能,渗氮温度不得高于调质处理的回火温度,一般采用 500~570℃。

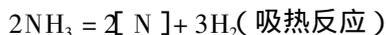
为了使渗氮有较好的效果,必须选择含有铝、铬和钼元素的钢种,以便渗氮后形成 AlN、CrN 和 Mo₂N,没有这些元素,则渗氮层硬度低,不足以提高模具的耐磨性。模具钢常用渗氮钢种有 Cr12、Cr12MoV、3Cr2W8V、38CrMoAlA、4Cr5MoVSi、40Cr5W2VSi、5CrNiMo、5CrMnMo 等。

常用的渗氮渗剂有氨、氨与氮、氨与预分解氨(即氨、氢、氮混合气体)以及氨与氢等 4 种。一般渗氮气体采用脱水氨气。渗氮炉有井式、罩式及箱式等基本类型,它们都有一个密封良好的炉罐,渗氮炉罐一般用不锈钢制造。

下面只简介气体渗氮和离子渗氮两种方法。

1. 气体渗氮

气体渗氮是把钢制零件放在含氮的气体介质中,加热到 520~560℃ 范围内进行渗氮处理。通常是通入氨气来作为气体渗氮介质的,在处理时,部分氨分解为活性氮原子和氢,分解反应如下:



活性 N 原子只有一小部分被钢吸收,大部分都互相结合成 N₂,与 H₂ 一起排出炉外。NH₃ 的分解率定义如下:

$$\text{NH}_3 \text{ 分解率} = \frac{(\text{N}_2 + \text{H}_2) \text{ 体积}}{(\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2) \text{ 体积}}$$

向渗氮炉中供给的 NH₃ 气流量越大,则 NH₃ 的分解率越小。反之,则分解率越大。通过调节 NH₃ 的流量便可控制 NH₃ 的分解率,这在渗氮过程中是非常重要的。

气体渗氮主要特点是:①渗层具有高的表面硬度(1000~1200HV,相当于65~78HRC)及耐磨性,并能保持到600℃左右而不明显下降;②渗层具有高的疲劳抗力和耐腐蚀性。这是由于渗氮层表面是由致密的抗腐蚀的氮化物所组成,并在工件表层形成了残余压应力;③渗氮处理温度较低,一般为500~600℃,而且渗氮后渗层直接获得高硬度,无需进行其它任何热处理,所以渗氮后工件变形很小,适合于精密模具的表面强化。气体渗氮的主要缺点是:处理时间长(约10~90h),渗层浅(<0.7mm),渗层脆性较大,只适合于合金渗氮钢。

因此,气体渗氮现已逐渐由离子渗氮、氮碳共渗、真空渗氮、电解催渗渗氮等取代。

气体渗氮广泛应用于模具制造中,几种模具钢的气体渗氮工艺规程及性能见表18-1-2。

表 18-1-2 几种模具钢的气体渗氮工艺规范

钢 号	渗 氮 工 艺				渗氮层深 /mm	表面硬度 HV
	阶 段	温度/℃	时间/h	氮分解率(%)		
3Cr2W8V	I	480~490	20~22	15~25	0.20~0.35	≥600
	II	520~530	20~24	30~50		
	III	600~620	2~3	100		
Cr12MoV	I	490~500	15	15~25	0.15~0.25	≥750
	II	520~530	30	35~50		
	III	540~550	2	100		
40Cr	I	470~480	10	15~25	0.20~0.28	≥480
	II	510~520	25	30~50		
	III	550~560	2	100		

2. 离子渗氮

在真空条件下利用辉光放电进行材料表面处理的技术在国外称为等离子热处理,其中包括离子渗氮、等离子渗碳和等离子CVD(化学气相沉积)。该技术最早用于离子渗氮。离子渗氮是将工件放在通有含氮气体的低真空容器中,在高压直流电场作用下进行

的渗氮处理方法。

首先将工件置于真空容器内,充入稀薄的含氮气体(氮气或氮氢混合气体),在低压(66.6~1330Pa)氮气中,将被处理工件作为阴极,把炉体作为阳极,在两极之间加高压直流电场(400~800V)。两极间稀薄气体被电离,就在阴极的工件表面覆盖一层辉光(呈紫蓝色),它是氮的正离子或氢的正离子得到电子后还原成原子时所产生的光辐射。

离子渗氮的主要工艺参数为:

- 1)真空度一般为 1.33~13.3Pa;
- 2)气压:气体压力常用为 266~798Pa;
- 3)电流密度 0.5~5mA/cm²;
- 4)辉光电压:加热电压为 550~750V;在保温阶段,电压应适当比加热阶段电压略低,通常为 550~650V。形状简单取 650V,形状复杂取 550V;
- 5)极间距离:一般以 30~70mm 较为合适;
- 6)渗氮温度:一般为 350~570℃,即在 400℃以下也能渗氮处理;
- 7)渗氮时间:取决于渗氮工件材料、渗氮层要求的硬度和厚度。一般为 15min~20h。

离子渗氮的主要特点有:①渗氮速度快、生产周期明显缩短,获得同样深度的渗层只需气体渗氮时间的 1/2~1/4;②渗层性能好,与气体渗氮相比,渗层的韧性和疲劳强度明显地提高;③工件变形比气体渗氮更小,所以特别适用于处理精密、复杂零件;④对材料的适应性强,适用于各种钢种、铸铁和有色金属。

离子渗氮现广泛用于处理热锻模、冷挤压模、压铸模、冷冲模等。部分模具钢的离子渗氮工艺与使用效果见表 18-1-3。

表 18-1-3 部分模具钢的离子渗氮工艺与使用效果

模具名称	模具材料	离子渗氮工艺	使用效果
冲头	W18Cr4V	500~520℃ 6h	提高 2~4 倍
铅压铸模	3Cr2W8V	500~520℃ 6h	提高 1~3 倍
热锻模	5CrMnMo	480~500℃ 6h	提高 3 倍
冷挤压模	W6Mo5Cr4V2	500~550℃ 2h	提高 1.5 倍
压延模	Cr12MoV	500~520℃ 6h	提高 5 倍

(三) 渗硫

已硬化的钢铁工件渗硫,表面可形成厚度为 5~15 μ m 的 FeS+FeS₂ 化学转化膜,渗层很薄,渗层硬度并不高,为 70HV 以下,因此无助于抗磨粒磨损。但是,它有较大减摩作用,这是由于渗层中的 FeS 呈鳞片状。多孔并易滑移。它的减摩作用不仅在有滑移条

件下有效,并能在较高的温度下使油膜耐压性增大。更可贵的是在干摩擦的条件下有较小的摩擦系数,减少磨损、咬卡、擦伤和拉毛,对抗咬合磨损和点蚀磨损特别有效。

具有工业应用价值的渗硫方法有低温电解渗硫、离子渗硫、气体渗硫等。此处只介绍低温电解渗硫法。

低温电解渗硫法的工艺流程为:除油污→酸洗→清水冲洗→干燥→装夹具→烘干(预热)→电解渗硫→空冷至室温→清洗→烘干→浸入 100℃油中→检验。其中夹具应是用不易电解渗硫的材料(含铬大于 13%的高铬钢)制成。

电解渗硫的工艺要点如下:

1)将去掉油污和酸洗的零件在开水中预热到 100℃(以便缩短零件在渗硫电解盐浴中加热的时间);

2)将零件放入盐浴电解液中,盐浴电解液配比:KSCN75% + NaSCN25%;为了提高渗硫效果,可另加 $K_4[Fe(CN)_6] 0.1\%$ 和 $K_3[Fe(CN)_6] 0.9\%$,此时盐浴电解液温度为:150~200℃;

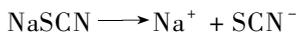
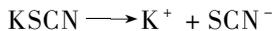
3)将零件接整流器正极、坩埚接负极。如果要处理零件内表面,则加一辅助阴极,插于内表面中;

4)通入氮,对盐浴电解进行搅拌,使盐浴电解液翻动起来,使渗层均匀;

5)接通直流电源,工作电压 0.8~4V,电流密度 $(1.5 \sim 2.5) \times 10^{-2} A/cm^2$;

6)电解渗硫时间 10~20min。

低温电解渗硫的化学过程:



盐浴处于电场作用下, SCN^- 向阳极(零件)移动, K^+ 、 Na^+ 向阴极(坩埚)移动,并在两极发生如下电化学反应:



同时,作为阳极的零件表面,有一薄层产生离子化学反应:



式(18-1-1)、(18-1-2)反应导致 FeS 的生成,即



用于制造模具的碳钢、合金钢渗硫以后,渗层厚度达 0.006~0.08mm,表面硬度达 70~100HV,渗层具有良好的减摩性,提高了零件的抗咬合能力。例如在拉深、挤压等类

模具中,常发生“冷焊”现象,这类问题的解决就是通过表面渗硼来降低模具表面的摩擦系数。再如某标准件厂的 Cr12 钢制 M8mm 螺帽模具,用常规淬、回火处理,使用寿命只有 3000 多次;用固体渗硼后淬、回火处理,寿命提高到 2.5 ~ 3 万件;在渗硼的基础上进行离子渗硼处理,寿命达到 10 万次,仍可使用,而且克服了粘模现象。

(四) 渗硼

渗硼是模具制造中比较有效的一种化学热处理工艺。在钢的表面渗硼会形成由硼化物组成的渗硼层,渗硼层具有优异的特性:

- 1) 硬度高: FeB 层硬度为 1700 ~ 2000HV, Fe₂B 层为 1200 ~ 1500HV。合金钢渗硼层硬度可达 3000HV 以上。
- 2) 耐磨性高: 超过渗碳层、渗氮层的耐磨性。
- 3) 耐热性高: 在 600℃ 不氧化, 800℃ 氧化极微。
- 4) 红硬性高: 加热到 600 ~ 800℃ 硬度仍不降低。
- 5) 耐蚀性高: 在酸、碱、盐中耐蚀性都很高, 只是不耐硝酸腐蚀。

钢的渗硼层一般是由硼化物层和扩散层组成。常见的硼化物层为单相的 Fe₂B 或复相的 Fe₂B 加 FeB。FeB 处在最表层, 硬而脆, Fe₂B 处在次表层, 硬而不脆, 常以犬牙状插入基体, 这是硼化物层不易脱落的原因之一。随着钢中含碳量及合金元素的增加, 硼化物层变薄, 犬牙状、针状插入程度减弱, 渗层与基体的结合力下降。硼化物与基体之间的过渡区为扩散层, 表面原有的碳和合金元素被所形成的硼化物挤到该层中, 使得过渡层中珠光体量明显增多, 并与基体有明显的分界线。由于 FeB 相性脆, 易开裂崩落, 所以一般希望渗硼层获得单相的 Fe₂B 组织, 但对要求耐磨、耐蚀且受冲击小的工件, 则倾向获得 FeB 加 Fe₂B 的双相组织。含硅合金钢渗硼后易出现铁素体软带, 这种组织强度很低, 当渗硼层承受较大外力时易压陷而剥落。对于模具来说, 渗硼层的深度在 0.05 ~ 0.15mm 即可。

渗硼方法有固体渗硼、液体渗硼、气体渗硼等。以固体法和液体浴法应用最多。

固体渗硼: 又分为粉末渗硼、膏剂渗硼。粉末渗硼在生产上常用的固体渗硼剂多由硼铁、碳化硼、无水硼砂和适量的氧化铝及卤化物组成。其配方如: 硼铁 20% ~ 30%, Al₂O₃ 60% ~ 70%, KBF₄ 5%, NH₄HCO₃ 5%。处理温度 900 ~ 1000℃, 时间 1 ~ 5h。适当调整渗硼剂的成分, 可获得耐磨又不脱落的 Fe₂B 相表面层, 该法质量稳定, 操作简便, 已在生产中应用。

气体渗硼: 渗硼气体为 BCl₃, 载气为 H₂, 比例为 BCl₃/H₂ = 0.05 ~ 0.10/1, 在渗硼温度下通入密封炉内, 从而发生化学反应, 生成活性 B 原子渗入钢体内与 Fe 形成 Fe₂B 或

FeB。该法渗层均匀致密,表面质量好。但供硼剂易爆、有毒,故在工业生产上使用很少。

液体渗硼:包括盐浴渗硼和电解盐浴渗硼。盐浴渗硼所用的渗硼剂主要由供硼剂硼砂加脱氧剂组成,渗硼时将 B_2O_3 中的硼还原出来,并使之渗入工件。渗硼温度 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$,时间 $2 \sim 6\text{h}$ 。电解盐浴渗硼时,以浸在熔融硼砂中的工件作电极,石墨坩埚作阳极,电流密度 $0.15 \sim 0.2\text{A}/\text{cm}^2$,处理温度 $930 \sim 950^\circ\text{C}$, $2 \sim 6\text{h}$,可得渗层 $0.15 \sim 0.35\text{mm}$ 。电解渗硼速度快,渗剂便宜,渗层深,易调节,但渗层欠均匀,坩埚寿命较短。

工件渗硼后一般应进行热处理(淬火和回火)。热处理时基体发生相变,而硼化物层不发生相变。但因 FeB 及 Fe_2B 与基体的膨胀系数差别大,渗层易开裂,故要尽量使用缓和的淬火介质,并及时回火。

由于渗硼温度偏高,工件变形较大,限制了它在高精度模具上的应用。此外,某些淬火温度高的钢种因渗硼层会在淬火加热时剥落,难以进行渗硼后的热处理。因此,研究和发 展低温渗硼技术是非常重要的。下面是一种低温固体渗硼剂的配方: KBF_4 5%、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (硫尿)3%、木炭 2%、硼铁 72%。用此渗剂进行渗硼,渗硼温度可以低于 AC_1 ,渗层厚度小于 $50 \sim 60\mu\text{m}$,变形很小。昆明机械研究所研究了用 NaOH 和 NaB_4O_7 等饱和溶液为电解液,加入微量稀土元素及铵盐、氟化物等为催渗剂,电流密度在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右的电解渗硼法。其渗速比固体法快 1 倍,比液体法快 $1/2$ 倍。更重要的是实现了低温渗硼,工件变形微小。

渗硼适用于各种成分的钢,它在多种冷、热作模具(如冷挤压模、拉丝模、冲裁模、冷锻模、热挤模、热锻模、压铸模等)上应用,效果非常显著。例如,45 钢制硅碳棒成形模经膏剂渗硼后淬火,表面硬度达 2200HV,使用寿命比不渗硼的提高 3 倍以上。表 18-1-4 为部分模具渗硼的强化效果,供参考。

表 18-1-4 部分模具渗硼的强化效果

模具名称	钢号	淬火、回火态寿命	渗硼态寿命	备注
热锻模	5CrNiMo	5000 件	1.3 万件	渗硼层深 $60 \sim 90\mu\text{m}$
冷冲模	T8	3500 件	2.25 万件	渗硼层深 $110 \sim 170\mu\text{m}$
热锻用冲头	55Ni2CrMnMo	100h	240h	
热挤压模	30Cr3W5V	100h	261h	
连杆热成形模	5CrMnMo	2 万件	6 万件	

二、多元共渗

将工件表层渗入多于一种元素的化学热处理工艺称为多元共渗。在模具上应用的

多元共渗主要有 碳氮共渗、氮碳共渗、硫氮共渗、硼氮共渗、硫氮碳共渗等,现介绍如下:

(一)碳氮共渗

碳氮共渗是向工件表层同时渗入碳和氮,并以渗碳为主的化学热处理工艺。因兼顾了渗碳和渗氮的优点,所以在模具上也有应用。碳氮共渗方法有气体法和液体法,生产上大多应用的是气体碳氮共渗。

气体碳氮共渗的介质实际上就是渗碳和渗氮用的混合气体。目前我国生产中常用的方法,是在井式气体渗碳炉中滴入煤油,使其热分解出渗碳气体,同时向炉中通入渗氮所用的氨气。在共渗温度下,煤油与氨气除了单独进行前述的渗碳和渗氮作用外,它们相互之间还可发生化学反应而产生生活性碳、氮原子。

此外,有的工厂采用渗碳富化气(甲烷、丙烷、城市煤气等)如氨、三乙醇胺、丙酮加甲醇加尿素等作为共渗剂。

碳氮共渗温度随钢种而异,通常在 $820 \sim 870^{\circ}\text{C}$ 范围内选择。碳氮共渗时间,取决于渗层深度、共渗温度、共渗介质及钢的化学成分。

气体碳氮共渗的主要特点是:

1)共渗层力学性能兼顾了渗碳层和渗氮层的优点。与渗碳层相比,表面硬度更高,耐磨性好,同时还具有一定的抗蚀性,以及由于共渗层存在残余压应力而提高了钢的疲劳极限;与渗氮相比,共渗层深度深,表面脆性小。

2)由于氮的渗入提高了渗层的淬透性,不仅共渗后可以用冷却速度较缓慢的介质进行淬火而减少变形外,也可以用较便宜的碳素钢代替低合金钢制造某些模具。

3)由于共渗温度比单一渗碳低,故奥氏体晶粒比渗碳细,从而保证了工件心部的强韧性,并减少了工件的淬火变形。

4)气体碳氮共渗的速度显著地大于单独渗碳或单独渗氮的速度,因而可以缩短生产周期。

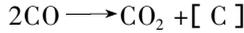
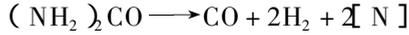
碳氮共渗适用于基体具有良好韧性,而表面硬度高、耐磨性好的模具零件。塑料模、陶瓷模中的凸模、凹模和型芯等型腔部位零件以及冲裁模中的凸模和凹模等零件,有些就适合采用碳氮共渗处理。如 45 钢制切边模, 820°C 碳氮共渗 4h, 淬火并 180°C 回火, 表面硬度 927HV, 使用寿命可达 1.5 万件, 与 Cr12MoV 钢制的同样模具经类似处理后的使用寿命相等。

(二)氮碳共渗(软氮化)

氮碳共渗是向钢件表面同时渗入氮和碳,并以渗氮为主的化学热处理工艺。其处理结果与气体渗氮相比,渗层硬度较低,脆性较小,故称软氮化。氮碳共渗方法有液体法和

气体法,生产中应用的大多是气体氮碳共渗。

气体氮碳共渗是在含有活性氮、碳原子的气氛中进行的。常用的共渗介质是尿素、甲酰胺或三乙醇胺等,它们在共渗温度下发生热分解反应,产生活性氮、碳原子。例如尿素在 500℃ 以上发生如下化学反应:



活性氮、碳原子被工件表面吸收,通过扩散渗入工件表层,从而获得以氮为主的氮碳共渗层。共渗层的最外层是约为 0.01 ~ 0.02mm 的化合物层,不含脆性产物;向里是 0.3 ~ 0.4mm 的扩散层,主要由含氮的固溶体组成。表 18-1-5 列出了采用尿素热分解法,570℃、3h 气体氮碳共渗后几种钢的渗层深度和硬度。

表 18-1-5 几种钢气体氮碳共渗层深度与硬度

牌 号	化合物层深 /mm	扩散层深 /mm	表面硬度 HV
45	0.007 ~ 0.015	0.15 ~ 0.3	550 ~ 700
40Cr	0.005 ~ 0.012	0.10 ~ 0.2	650 ~ 800
38CrMoAlA	0.005 ~ 0.012	0.10 ~ 0.2	900 ~ 110
T10	0.003 ~ 0.010	0.10 ~ 0.2	500 ~ 650
Cr12MoV, W18Cr4V (退火)	0.002 ~ 0.007	0.05 ~ 0.10	750 ~ 900
W18Cr4V(淬火)	0.002 ~ 0.007	0.05 ~ 0.10	950 ~ 1200

气体氮碳共渗具有以下特点:

- 1) 处理温度低(一般为 530 ~ 570℃)时间短(一般为 1 ~ 6h),工件变形小。
- 2) 不受钢种限制,碳钢、低合金钢、工具钢、铸铁及铁基粉末冶金材料等均可进行处理。
- 3) 工件经处理后可获得较高的表面硬度、疲劳抗力、耐磨性和耐蚀性。在干摩擦条件下,还具有抗擦伤和抗咬合等性能。
- 4) 渗层脆性小,不易剥落。但因渗层较薄,不适合重载工作的零件。

除了尿素气体氮碳共渗外,常用的气体氮碳共渗还有以下几种:

- 1) 介质为吸热式气体 50% 加氨 5%,共渗温度 570℃,保温时间 0.5 ~ 5h。
- 2) 介质为三乙醇胺 50% 及酒精混合液 50%,多采用滴注方式进行共渗。
- 3) 介质为氨气加酒精,酒精先在裂解炉(450℃ 以上)裂解,再通入渗氮炉中或直接将酒精注入渗氮炉中裂解。

在确定氮碳共渗温度时,必须考虑工件最终整体热处理的回火温度,例如,高速钢及高铬工具钢的氮碳共渗温度应较回火温度低 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$,或者与之相同。

氮碳共渗主要应用于热态下工作的压铸模、塑料模、热挤模、锤锻模等。但也常用于某些冷作模具,都取得较小的效果。例如,汽车活塞销冷挤凸模:材料为W6Mo5Cr4V2, 1150°C 淬火, 540°C 回火3次,使用寿命不到3600件,后改用 1190°C 淬火, 560°C 回火3次,再经 560°C , 1h 氮碳共渗后,寿命提高到1万件以上,钢板弹簧冲孔凹模:材料为Cr12MoV, 1050°C 淬火, 520°C 回火2次,使用寿命约1000件,经 520°C 4h 氮碳共渗后,寿命提高到4000件以上。照相机机身压铸模:材料为3Cr2W8V,采用氨气和酒精作渗剂,按 $570^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$ 和 $600^{\circ}\text{C}\times 2\text{h}$ 分阶段进行氮碳共渗,使用寿命由3000件提高到2.5万件。

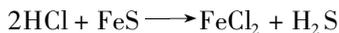
(三) 硫氮共渗

渗氮后渗硫能获得耐磨、抗疲劳与减摩等性能,但需先后采用两种工艺。为简化工序,采用硫氮共渗。

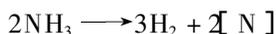
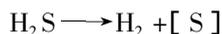
硫氮共渗是在 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围内进行,这时氮原子的渗入能力超过碳(如果共渗时有活性碳原子存在),而硫由于在铁中溶解极微,且扩散速度极低,因而共渗结果是:渗层的内层是含氮碳(主要是含氮)的化合物层 ϵ 相和 α 相(在淬火状态时为含氮马氏体和残余奥氏体);而外层则主要为渗硫层。所以,硫氮共渗的外层是具有摩擦系数小、抗咬合性高、抗擦伤能力强的渗硫层而紧接着是一层强而韧的渗氮层,这样大大强化了渗层,并使强化的渗层深度得到加厚,从而使渗层具有渗硫层和渗氮层的双重优点。

硫氮共渗有气体法、无氰盐浴法,常用气体硫氮共渗。同时气体硫氮共渗与蒸汽处理相结合的复合处理也已开始用于生产。

气体硫氮共渗,所用介质为液氨(NH_3)及硫化氢气体。硫化氢气体由盐酸与固体小块状硫化亚铁作用得到,其反应式如下:



硫化氢和氨在炉中进一步分解:



分解出来的活性氮、硫原子被金属表面吸收,并向深处扩散。由于氮原子在铁中的扩散速度远大于硫在铁中的扩散速度,因此渗层表面,由表至里依次生成性能互补的两个层状。

气体硫氮共渗的介质成分的质量分数： $\omega_{\text{H}_2\text{S}} < 0.5\% \sim 10\%$ ， $\omega_{\text{SO}_2} = 1\% \sim 2\%$ ， $\omega_{\text{NH}_3} = 98\% \sim 99\%$ 。处理温度为 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ ，保温时间为 $0.5 \sim 3\text{h}$ 。渗层硫化物主要为 FeS ，同时还有 Fe_{2-3}N 和 Fe_4N 等氮化物相。

无氰盐浴法的介质成分配比为 $\text{CaCl}_2 50\% + \text{BaCl}_2 30\% + \text{NaCl} 20\%$ ；另加 $\text{FeS} 8\% \sim 10\%$ 并将氨气导入盐浴。处理温度为 $520 \sim 600^\circ\text{C}$ ，保温时间为 $0.25 \sim 2\text{h}$ 。强化效果好，无污染，但防锈能力差。

用碳钢、合金钢制造的模具，经硫氮共渗处理后，渗层组成为 FeS 、 Fe_{2-3}N 、 Fe_4N 等；渗层厚度为硫化物 $< 0.01\text{mm}$ ，氮化物 $0.01 \sim 0.03\text{mm}$ ，表面硬度 $300 \sim 1200\text{HV}$ 。提高了模具的抗咬合能力、耐磨性、疲劳强度，但渗层抗蚀性差。例如家用缝纫机主轴弯头热锻模，在用 YG20C 硬质合金制造时，模具易开裂损坏；在用 BR40 、 TLMW 制造时，模具寿命也只有 $1 \sim 2$ 万件左右；在采用 $3\text{Cr}2\text{W}8\text{V}$ 钢制造时，经常规热处理加气体氮碳共渗处理后，使用寿命可达 50 万次，但其成形的锻件表面不够光洁，在改用气体硫氮共渗后，模具寿命可达到 100 万次以上。

(四) 硼氮共渗

渗硼层具有高硬度和高耐磨性，但性脆、易剥落，而氮的渗入可增加渗层深度，降低渗层脆性，强化了过渡层，提高了对表面渗硼层的支撑作用，从而可避免渗硼层的剥落。

硼氮共渗用渗剂由供硼剂、供氮剂、填充剂、催渗剂组成。供硼剂为 $\omega_{\text{B}} = 24.12\%$ 的硼铁合金（粒度为 $60 \sim 100$ 目），供氮剂为尿素，填充剂为经焙烧过的碳化硅（粒度为 100 目）和木炭（粒度为 $0.3 \sim 0.4\text{mm}$ ），催渗剂为化学纯氟硼酸钾。

硼氮共渗用容器可用碳钢或不锈钢焊成，共渗可在 $\text{RJX} - 30 - 9$ 型电阻炉和 $\text{SR} - \text{JX} - 8 - 13$ 型高温电阻炉中进行。

硼氮共渗工艺为：先 $570 \sim 630^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 渗氮，再升温于 $850 \sim 900^\circ\text{C} \times (5 \sim 6)\text{h}$ 渗硼。渗层厚度 $> 0.15\text{mm}$ ，渗层由 FeB 、 Fe_2B 、 $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ 、 Fe_3N 等相组成，渗层表层主要是 Fe_2B 相。因此，硼氮共渗层比渗硼层脆性低。

例如 $3\text{Cr}2\text{W}8\text{V}$ 钢共渗工艺为： $570 \sim 580^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ （渗氮）+ $900^\circ\text{C} \times 5\text{h}$ （渗硼）。共渗结束后升温到 $1040 \sim 1060^\circ\text{C}$ 保温 2h，油淬， 550°C 回火三次。处理结果为，共渗层表层主要是 Fe_2B 相，渗层厚度为 $0.05 \sim 0.1\text{mm}$ ，渗层表层（硼化合物层）硬度为 $1400 \sim 1800\text{HV}_{0.1}$ 。

用 $3\text{Cr}2\text{W}8\text{V}$ 钢制造的热挤压凸模，常规处理后只生产 $0.1 \sim 0.2$ 万件；经氮碳共渗后只生产 0.2 万件，渗硼后寿命提高到 $0.3 \sim 0.4$ 万件；而采用硼氮共渗后寿命提高到 $0.7 \sim 1$ 万件，最高可达 4.15 万件。

(五) 硫氮碳共渗

硫氮碳共渗可在盐浴、气体介质、粉末渗剂中实现,气体法最常用。

共渗前应对模具进行常规硬化处理(淬火+高温回火及淬火+低温回火的预先热处理)。共渗在辉光离子渗氮炉中进行;气源为氨气及酒精加二硫化碳的混合蒸汽,靠炉内负压吸入,酒精与二硫化碳之比为2:1,氨和混合蒸汽比为25:1。共渗温度 $520 \sim 540^{\circ}\text{C}$,共渗时间4h。

碳钢、合金钢制造的模具,硫氮碳共渗后,渗层厚度:硫化物 $< 0.01\text{mm}$,氮碳化合物 $0.01 \sim 0.03\text{mm}$,表面硬度 $600 \sim 1200\text{HV}$ 。渗层组织除表面 $0 \sim 10\mu\text{m}$ 左右富集FeS相外,硫氮碳共渗层的其余相组成物与氮碳共渗层相同,即化合物层由FeS、 Fe_4N 、 $\text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$ 及 Fe_3O_4 等组成,其下为弥散相析出区(主扩散层)及过渡层 $\alpha(\text{N})$ 。

硫氮碳共渗具有优良的减摩性能、抗咬合性能、抗疲劳和较好的耐蚀性,因此适应范围相当广泛。

例如Cr12MoV钢制牙膏管冷挤压模具,原按常规一次硬化处理,使用寿命一般为7000~9000次,失效形式主要为易磨损。经硫氮碳共渗后,模具使用寿命达2.6~3.26万次,比原来提高2~3倍。再如3Cr2W8V钢制铝合金热挤压模,经常规处理。一般在挤压30~40条铝锭后,模具工作面即出现拉花,经硫氮碳共渗后,可挤铝锭200条以上,且由于磨损不严重,修模后尺寸尚未超差,可重复共渗和使用。

三、盐浴渗钒、渗铌和渗铬

钢渗钒、铌、钛、钽等可获得碳化物型渗层。这类渗层的硬度和耐磨性极高(硬度可达 $1800 \sim 3200\text{HV}$),工艺简便易行,不需复杂的设备,已进入工业应用阶段。形成金属碳化物型渗层有三种方法,即硼砂盐浴法、粉末法和气体法。其中以硼砂为基的盐浴渗钒渗铌渗铬并形成碳化物的方法又称为反应浸镀法(TD法)。

TD法是在熔融的硼砂中加入欲渗的元素或其合金的粉粒,然后将零件浸入其中,靠欲渗元素原子向零件表面扩散并与零件基体的碳原子形成金属的碳化物覆层来改善零件表层性能的工艺方法。

如果硼砂浴中加入了与氧亲和能力大于硼的活泼元素或化合物作为还原剂,即可还原出活性硼原子,从而实现渗硼;如果向硼砂浴中加入与氧亲和力小于硼的金属及合金(如钒、铌、钽、钛、钨、钼、铬、硅及其铁合金等),就不能还原出硼原子,而这些金属在硼砂浴中以高度弥散态悬浮的形式存在,并以硼砂浴为载体,在高温下通过盐浴不断对流与被处理零件表面接触、吸附并向内部扩散,达到渗金属的目的。与此同时,基体中的碳向

表面迁移,从而在表面获得碳化物覆层。

在硼砂浴中加入钒、铬、铌等金属氧化物,并同时添加适量的铝等为还原剂,由于以下反应,也可以获得金属碳化物覆盖层。



硼砂浴中渗金属的处理温度为 800 ~ 1200℃ 保持时间为 1 ~ 10h。处理后可根据要求油淬或在熔盐中淬火等。

TD 法具有以下优点:设备简单,工艺简便易行,无公害;被覆层均匀、致密而平整,与母材结合良好,不易剥落;涂覆材料和基体材料广,价格低廉。

(一) 盐浴渗钒

盐浴渗钒是在中、高碳钢或合金钢表面,被覆硬度为 2800 ~ 3200HV 的钒碳化物层,以提高模具的耐磨性和抗粘着性能。

渗钒可在高温坩埚电阻炉内进行。

渗钒盐浴成分配比可采用: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 85% + V_2O_5 粉 10%(或钒铁粉) + Al 粉 5%;也可以采用钒铁粉 10% + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (脱水) 90%。

模具渗钒温度为 850 ~ 1200℃,渗钒时间为 2 ~ 6h。模具渗钒后可进行空冷、油冷或水冷。

渗钒层厚度为 4 ~ 16 μm ,渗层主要由碳化物层和过渡层组成。碳化物层主要由 VC 多晶体构成,过渡层碳含量和钒含量比碳化物层低。

由于渗钒件大多为冷作模具,常用钢种为 T8, T10, T12, Cr12, Cr12Mo, Cr12MoV, 9SiCr, GCr15, CrWMn, W18Cr4V, 有时也用 45 钢或 40Cr。如用中碳钢,最好先渗碳再渗钒,以免贫碳区宽展。模具要求基体有较高强度时,渗钒后应升温(如 Cr12MoV 等)或降温(T10 等)直接淬火。就模具而言,碳化钒层之下应为回火马氏体,未淬硬区则为索氏体。直接淬火的另一优点是粘附在模具表面的硼砂与渗剂,可在急冷时爆离。

盐浴渗钒可以用于冲裁模、弯曲模、挤压模、切边模、冷墩模、制管模和粉末冶金模等各种冷作模具,使用寿命与渗氮处理的模具相比,可提高几倍至几十倍。例如 Cr12 落料模、冷墩模, Cr12MoV 钢制精冲凸模、翻边凸模, T8、T10、T12 钢制橡胶成型凸模, GCr15 钢制挤压凹模等,在渗钒、淬火、回火后比单纯淬火、回火件的使用寿命提高几倍至十几倍。如 D2 钢制冷作模具, VC 层的硬度为 2800HV 左右,耐磨性大大提高,寿命是普通淬火处理件的 3 倍。再如 Cr12 钢制 M20 六角螺母冷墩凹模,经渗钒处理后,使用寿命为

15 万件,为常规处理的 10 倍,为盐浴渗硼的 1.5 倍,且无剥落和起皮现象发生。

(二)盐浴渗铌

渗铌是在硼砂盐浴中进行的。用盐浴渗铌在模具表面处理后,在模具表面被覆以硬度为 2100~3500HV 的渗铌层,以提高模具的抗磨损、抗咬合、抗氧化和抗热疲劳等性能,它比渗硼和气相沉积碳化钛有更好的性能。

盐浴渗铌可在坩埚电阻炉内进行。坩埚可用 2mm 厚的 1Cr18Ni9Ti 板焊成。

硼砂盐浴主要成分为:硼砂,氧化铌或铌粉,铝粉。渗剂成分的配比为: Nb 粉 7%~10%, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (脱水) 90%~93%, 或者 Nb_2O_5 粉 10%, Al 粉 9%, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 81%。

渗铌时先将无水硼砂熔化,然后加入干燥的铌粉,在 900~1000℃ 下加入铝粉后,即可将模具放入盐浴内进行渗铌。然后取出直接淬火再回火,最后清理表面。

盐浴渗铌的特点有:

(1) 渗铌层的组织 GCr15、45, Cr12MoV, W18Cr4V, 3Cr2W8V, 20 和 20Cr 钢等材料渗铌后,可得到一层 $\omega_{\text{Nb}} = 80\%$ 的金黄色的铌碳化物层,渗层的组织为 NbC。

(2) 渗铌层的硬度 渗铌层有极高的硬度,可以刻划玻璃。不同材料渗铌层的显微硬度是: GCr15 为 2900~3500HV, 45 钢为 2100~2600HV, Cr12MoV 钢为 3200~3500HV。

(3) 渗铌层的性能 模具钢经盐浴渗铌后,比渗硼和气相沉积碳化钛有更好的抗磨损、抗咬合、抗氧化和抗热疲劳等性能。

(4) 渗铌工艺的优点 渗铌工艺具有设备和工艺简单,渗层性能优异,渗铌层与基体间结合牢固,不易剥落等优点。

(5) 应用渗铌工艺应注意以下几点:

1) 模具表面应有低的粗糙度,以免渗铌层深度的不均匀和引起剥落。

2) 盐浴重复使用时,每次在使用前要加入 1%~2% 盐浴重的铝粉。

3) 渗铌的温度,一般以 900~1050℃ 为宜。低于 800℃ 时,硼砂粘稠,渗速太慢;高于 1100℃ 时,坩埚寿命低,模具的晶粒组织易粗大,影响模具基体的强韧性。

4) 在 900~1050℃ 进行盐浴渗铌时,根据不同的材料和渗层厚度的要求,保温时间以选在 4~10h 为宜。GCr15 钢在 900℃ 进行 6h 的渗铌后,渗层的厚度可达 $24\mu\text{m}$, W18Cr4V 钢的渗铌层厚度仅为 $5\mu\text{m}$ 。

渗铌工艺可用于冲模、弯曲模、成形模、拔管模、热锻模和粉末冶金成形模等模具,可以使模具的寿命提高几倍至几十倍。例如 Cr12 钢制造的冷冲模具,经渗铌后模具硬度高,耐磨性好,使用寿命比常规处理提高 5~10 倍以上。

(三) 盐浴渗铬

渗铬具有优良的耐磨性、抗高温氧化和耐磨损性能,适用于碳钢、合金钢和镍基或钴基合金工件。

模具零件的渗铬是在硼砂为主的盐浴坩埚炉中进行。

盐浴渗铬渗剂成分的配比为: Cr_2O_3 粉 10% ~ 12% ,Al 粉 3% ~ 5% , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 85% ~ 90%。处理工艺为温度 950 ~ 1050℃ 时间 4 ~ 6h。

处理工序为把工件浸入盐浴中,取出直接淬火、回火后,再清理表面。

用于制作冷作模具的 45 钢、65Mn、Cr12MoV、W18Cr4V 等钢,于 $980 \pm 10^\circ\text{C}$ 渗铬 6h 后,由 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 及 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 组成的渗层深度在 15 ~ 27 μm 之间,碳化物层之下为贫碳区的过渡层。渗铬层表面铬的质量分数应高于 25% ,高碳钢表面铬的质量分数可高于 80%。

中、高碳钢或合金钢渗铬后,表层硬度分别提高到 1300 ~ 1600HV 或 1700 ~ 1800HV,耐磨性、尤其是抗磨粒磨损性能优良。以 45 钢为例,渗铬比调质态的磨损量减少 95% 左右。

高碳钢或中、高碳合金钢冷、热作模具的渗铬应用亦广,冷、热作模具渗铬后使用寿命能大幅度提高。例如用 H13 钢制造铝型材热挤压模,经盐浴渗铬后,在表面形成了 5 ~ 6 μm 的碳化铬层,与渗氮比模具寿命提高 50% 以上,铝型材表面的粗糙度也较渗氮低。再如 T8A 钢制罩壳拉深模,经常温处理后,每拉深 100 ~ 200 件需修模一次,经渗铬处理后,可拉深 1000 件以上。

第三节 模具表面的热喷涂技术

热喷涂是一种采用专用设备利用热源将金属或非金属材料加热到熔化或半熔化状态,用高速气流将其吹成微小颗粒并喷射到工件表面,形成覆盖层,以提高工件耐蚀、耐磨、耐热等性能的新兴表面工程技术。热喷涂方法的多样性,制备涂层的广泛性和应用上的经济性,是热喷涂技术最突出的特点。从大型钢铁构件的耐磨、耐蚀,到高新技术领域中特殊功能涂层的制备,热喷涂技术均发挥了其独特的作用。

一、热喷涂技术的分类及应用

目前还没有标准的热喷涂分类法,一般主要是根据所用热源的不同分类,分为燃气

法、气体放电法、电热法和激光热源法等。

(一) 火焰线材喷涂

火焰线材喷涂是最早出现的喷涂方法,其喷涂原理是将线材以控制的速度送入燃烧的火焰中,受热的线材端部熔化,并由压缩空气对熔流喷射雾化、加速,喷射到工件表面形成涂层。该喷涂方法由于熔融微粒所携带的热熔不足,致使涂层与工件表面以机械结合为主,一般结合强度偏低;另外,线材的熔断喷散不均匀造成涂层的性质不均,涂层的组织疏松、多孔,内应力较大。

(二) 火焰粉末喷涂

火焰粉末喷涂尤其是氧—乙炔火焰粉末喷涂是目前应用面较广、数量较多的一种喷涂方法,是通过粉末火焰喷枪来实现的。粉末随气流从喷嘴中心喷出进入火焰,被加热熔化或软化,焰流推动熔流以一定速度喷射到工件表面形成涂层。进入火焰的粉末在随后的喷射过程中,由于处在火焰中的位置不同、被加热的程度不同,出现部分粉末未熔融、部分粉末仅被软化和存在少数完全未熔颗粒的现象,因此造成涂层的结合强度和致密性不及线材火焰喷涂。

(三) 电弧喷涂

电弧喷涂是将两根被喷涂的金属丝作为自耗性电极,输送直流或交流电,利用丝材端部产生的电弧作热源来熔化金属,用压缩气流雾化熔滴并喷射到工件表面形成涂层。电弧喷涂只能喷涂导电材料,在线材的熔断处产生积垢,使喷涂颗粒大小悬殊,涂层质地不均;另外,由于电弧热源温度高,造成元素的烧损量较火焰喷涂大,导致涂层硬度降低。但由于熔粒温度高,粒子变形量大,使涂层的结合强度高于火焰喷涂层的强度。

(四) 等离子喷涂

等离子喷涂是以电弧放电产生的等离子体作为高温热源,以喷涂粉末材料为主,将喷涂粉末加热至熔化或熔融状态,在等离子射流加速下获得很高的速度,喷射到工件表面形成涂层。等离子弧温度高,可熔化目前已知的任何固体材料,喷射出的微粒高温、高速,形成的喷射涂层结合强度高、质量好。

(五) 超音速喷涂

超音速喷涂是在 20 世纪 60 年代由美国 Browning Engineering 公司研究的 Jet - Kote 法,并于 1983 年获美国专利。目前应用较广的有超音速粉末火焰喷涂和超音速等离子喷涂。

最早开始的 Jet - Kote 超音速粉末火焰喷枪的结构原理如图 18 - 1 - 1 所示。燃料气体(丙烷、丙烯或氢气)和助燃剂(氧气)以一定的比例输入燃烧室,燃气和氧气在燃烧

室爆炸或燃烧,并产生高速热气流;同时由载气(Ar 或 N_2)沿喷管中心套管将喷涂粉末送入高温射流,粉末加热熔化和加速。新发展的超音速粉末火焰喷枪在结构上对 Jet - Kote 喷枪进行了改进,可用比较低的压力输送燃气,而且可以使用乙炔,提高了火焰温度,可实现熔点高于 $2000^{\circ}C$ 材料的喷涂。

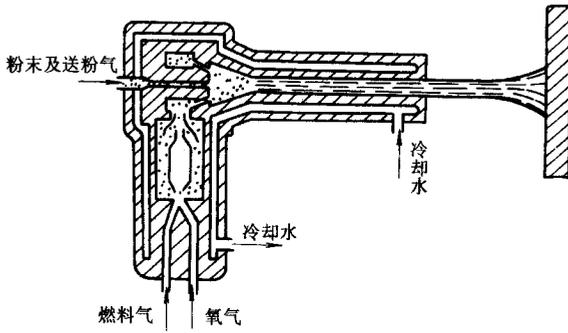


图 18-1-1 Jet - Kote 超音速粉末火焰喷枪原理

超音速粉末火焰喷涂在获得高质量的金属和碳化物涂层上显示出突出的优越性,但难以喷涂高熔点的陶瓷材料,为实现陶瓷材料的喷涂,人们开发了超音速等离子喷涂。高电压低电流方式产生超音速等离子射流的原理如图 18-1-2 所示。大量的等离子气体(主要是 N_2)从负极周围送入,在连接正负极的长筒形喷嘴管道内产生旋流,喷嘴和电极间在很高的空载电压(DC600V)下,通过高频引弧装置引燃电弧,电弧在强烈的旋流作用下向中心压缩,被引出喷嘴,电弧的阴极区落在喷嘴出口上。由于这样的作用,弧柱被拉长到 $100mm$ 以上,弧电压高达 $400V$,在弧电流为 $500A$ 情况下,电弧功率达 $200kW$ 。这样长的电弧使等离子气体充分加热,当极高温度的等离子气体离开喷嘴后产生超音速等离子射流。

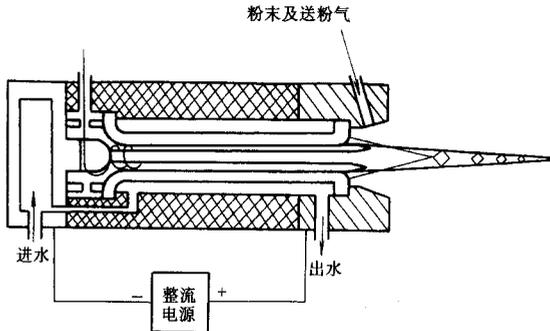


图 18-1-2 超音速等离子喷涂处理

超音速喷涂的主要特点为 涂层致密 孔隙率很小 结合强度高 涂层表面光滑 焰流温度高、速度大 可喷涂高熔点材料 熔粒与周围大气接触时间短 喷涂材料不受损害 涂层硬度高。

(六) 激光喷涂与喷焊

采用激光作为热源进行喷涂、喷焊,以及对涂层重熔是近年来颇受人们关注的一项新技术。激光喷涂是将从激光器发出的激光束聚焦在喷枪喷嘴近旁,喷涂粉末由压缩气体从喷嘴喷出,由激光束加热熔化,压缩气体将熔粒雾化、加速,喷射到工件表面形成涂层。激光喷焊则是将激光束聚焦在工件表面,通过喷枪将粉末射在激光焦点部位,激光束将粉末和工件表面同时熔融,形成喷焊层。

二、热喷涂技术的特点

近年来 热喷涂技术由早期制备一般防护性涂层发展到制备各种功能涂层,应用领域从各种机械设备、仪器仪表和金属构件的耐蚀、耐磨和耐高温,直到使用条件最苛刻和要求最严格的宇航工业。这是由于热喷涂技术所具有的下列特点决定的。

(一) 方法多样

热喷涂方法多达十几种,可为制备涂层提供多种手段。

(二) 基材不受限制

可在各种材料上喷涂涂层,如金属、陶瓷、玻璃、木材、塑料、石膏、布等材料。

(三) 可喷涂材料极为广泛

几乎所有固态工程材料都可喷涂,如各种金属、陶瓷、塑料、金属和非金属矿物以及这些材料组合成的复合材料等。

(四) 涂层广泛

可以制备单一种类材料的涂层,也可以将性能截然不同的两种以上的材料制备成具有优异综合性能的,满足导电、绝缘、辐射及防辐射等特殊功能要求的涂层。

(五) 涂层厚度可以控制

涂层厚度可以从几十微米到几毫米。

(六) 工艺简便

喷涂并不受工件限制,既可对大型构件表面进行大面积喷涂,也可实现局部表面的喷涂,室内及露天场所均可实施喷涂,工艺程序少,功效高。而且,在喷涂过程中,工件温度不超过 200℃,基材几乎不发生组织变化,一般不变形。

第四节 电镀、电刷镀、化学镀

一、电镀

电镀的历史悠久,这项技术现在已成为现代模具表面处理技术的重要组成部分。

电镀基本原理是使用电化学的方法在金属或非金属制品表面沉积金属或合金层。电镀时,将被镀的模具工作零件和直流电源的阴极相连,要镀覆的金属(镀铬除外)和直流电源的阳极相连,并放在盛有电镀液的镀槽中。当电源与镀槽接通时,在阴极上沉积欲镀的金属层。电镀装置示意图如图 18-1-3 所示。

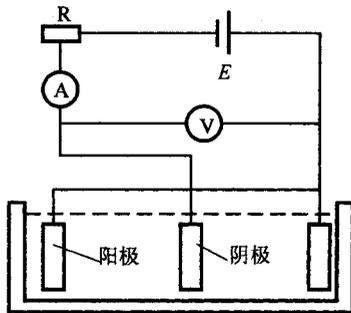


图 18-1-3 电镀装置示意图

电镀工艺通常包括镀前表面处理、电镀、镀后处理三部分。镀前处理主要是去油除锈和弱浸蚀处理。弱浸蚀处理是把工件放入弱酸中浸蚀一段时间,以消除工件表面上形成的轻微氧化膜,提高镀层与基体金属的结合力。镀前处理必须严格进行,否则难以获得高质量的镀层。镀后处理主要包括冷、热水洗、干燥等。

模具经过电镀后,改善了外观,提高了表面耐蚀性和耐磨性,而且还具有较高的耐热性。若采用合金镀或复合镀还可获得某些特殊的表面特性。

在模具上应用较多的是镀硬铬的方法(镀铬工艺可分为镀装饰铬、镀硬铬、镀松孔铬等)。镀硬铬层硬度高达 900~1200HV,耐磨性好,耐蚀性好,且镀层光亮,不粘附。镀铬工艺简便,还可用于尺寸超差模具的修复。

镀铬层一般为 0.03~0.30mm,如果镀层过厚,在模具承受强压或冲压时,镀层易剥

落效果反而不好,所以镀硬铬不适宜冷冲模和冷墩模,只适合于加工应力较小的拉深模、塑料模等。

镀硬铬工艺参数一般为,镀液配方:铬酐(CrO_3) $140 \sim 160\text{g/L}$,硫酸 $1.4 \sim 1.6\text{g/L}$;工艺条件是:温度为 $57 \sim 63^\circ\text{C}$,电压为 12V ,电流密度为 $45 \sim 50\text{A/dm}^2$ 。

镀硬铬效果明显,如塑料果筐锌基合金注射模,未镀铬时,模具生产产品 10000 件,表面划伤严重,如果在其表面镀一层硬铬,其表面将得到强化,在几十万次内无明显划痕,模具寿命大大提高。一般钢制模具经镀硬铬后,其寿命也可提高 $3 \sim 5$ 倍。

随着电镀技术的发展,现已出现了合金电镀、复合电镀、电镀非晶态合金等技术。合金电镀是在一个镀槽中,同时沉积含有两种或两种以上的金属元素的镀层;复合电镀则是将金属与悬浮在电镀液中的固体微粒同时沉积到工件表面形成复合镀层的电镀方法。例如把金刚石粉和金属一起镀到工件表面,可以获得极耐磨的复合镀层,通过复合电镀还可以得到耐蚀性镀层,自润滑镀层和耐热性镀层等,这些电镀方法在模具上也有应用。

二、电刷镀

电刷镀是依靠一个与阳极接触的垫或刷提供电镀所需要的电解液的电镀方法。刷镀与电镀的原理相同,只是施镀方式不同。刷镀是电镀的一种特殊形式,不用镀槽,故称无槽镀或涂镀。

电刷镀装置及其工作原理如图 18-1-4 所示。

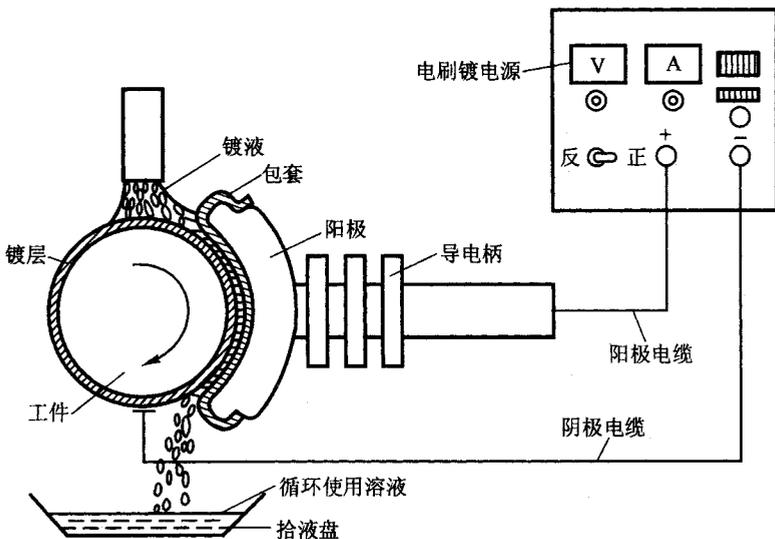


图 18-1-4 电刷镀原理示意图

电刷镀与电镀相比,最大的优点是镀层质量和性能优良,沉积速度快,镀层结合牢固,工艺简单,易于现场操作,且不受模具形状和大小的限制,凡是镀笔能触及的地方均可施镀。

电刷镀适用范围很广,一套电刷镀设备可采用多种镀液,刷镀各种单一金属镀层、合金镀层、复合镀层等,以满足各种不同的需要。

电刷镀技术主要用于模具工作表面的修复、强化和改性。例如,防海水腐蚀的继电器外壳用厚度 0.8mm 的锌白铜带材经拉深加工制成。拉深模具寿命为 10 万件,以粘着磨损失效为主,用电刷镀技术在已经磨损的凸模上镀钴以恢复尺寸,在凹模上部刷镀 0.005 ~ 0.01mm 的钨镀层,显著提高了模具的抗粘着磨损能力,工作寿命达 50 万件。又例如,塑料盒注射模,材料为灰铸铁,模具质量 1.3t。由于模膛表面硬度低,磨损严重,采用电刷镀技术对模具型腔表面进行刷镀碱铜作为过渡层,再电刷镀镍钴合金作为工作表面,使模膛表面硬度由 23HRC 提高到 40HRC,表面粗糙度 R_a 值由 $6.3\mu\text{m}$ 降到 $0.8\mu\text{m}$,耐磨性提高了 2 倍。

电刷镀技术还可以作为制造模具的辅助手段。如应用电刷镀的方法对模具表面电解抛光和刷镀光滑镀层以降低表面粗糙度值;利用去除金属的电解液,并通入反向电流,可对模具进行电解加工,以去除尺寸余量;利用电刷镀可以修复因加工过量所短缺的尺寸,修补模具表面裂纹,以挽救模具废品;利用电刷镀的方法还可以在模具上涂写或刻写标记、符号等。

三、化学镀

化学镀是将工件置于镀液中,镀液中的金属离子通过获得由镀液中的化学反应而产生的电子,在工件表面上还原沉积而形成镀层。它从本质上说是一个无外加电场的电化学过程。

化学镀可获得单一金属镀层、合金镀层、复合镀层和非晶态镀层。与电镀、刷镀相比,化学镀的优点是:均镀能力好,具有良好的仿型性(即可在形状复杂的表面上产生均匀厚度的镀层);沉积厚度可控制,镀层致密与基体结合良好;设备简单,操作方便。复杂形状模具的化学镀,还可以避免常规热处理引起的变形。

化学镀已在多种模具上获得应用。例如, Cr_{12}MoV 钢制拉深模,经化学镀 Ni-P 处理后镀层硬度为 60 ~ 64HRC,具有优良的耐磨性和低的摩擦系数,使用寿命从 2 万次提高到 9 万次。其处理过程所用酸性镀液的基本成分及有关参数如下:氯化镍为 28g/L,乙酸钠为 5g/L,次磷酸钠为 10g/L,柠檬酸钠为 12g/L,镀液温度为 85°C , pH 值为 5.5,沉积

时间为 6h, 镀后进行 $380 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 2~3h 的时效处理。又例如 $3\text{Cr}2\text{W}8\text{V}$ 钢制热作模具, 经 4h 化学镀 Co-P, 可获得 $12\mu\text{m}$ 的镀层, 再经 450°C 1h 的热处理, 模具表面光亮, 镀层与基体结合牢固, 具有较高的硬度和良好的抗热疲劳性能。当报废模具的热磨损超差尺寸不大, 热裂纹不太深时, 还可以用此项工艺进行修复, 从而取得良好的经济效益。

第五节 电火花表面涂覆

电火花表面涂覆是利用火花放电作用, 把作为电极的导电材料熔渗进工件表层形成合金化的表面涂覆层。除了处理后的表面因电板材料的沉积有规律地胀大外, 工件不存在其他变形问题, 工件心部的组织与性能也不发生变化。因此, 十分适用于模具的表面处理。

电火花涂覆设备主要由脉冲电源、振动器和电极等组成。电火花涂覆过程的电极状态如图 18-1-5 所示。工作时, 电极上下振动。当电极与工件表面刚接触时, 因接触不紧密, 接触点处瞬时形成火花放电, 电流密度可达 $10^5 \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$, 在放电区产生 $5000 \sim 10000^{\circ}\text{C}$ 高温, 使该区的局部材料和工件上熔化了的材料挤压在一起(图 18-1-5c), 此时, 由于接触电阻也明显减小, 接触部分不再发热。同时, 由于周围空气和工件本身的散热作用, 使熔融的材料被迅速冷却而凝固。接着电极上行, 冷凝的材料脱离电极而粘结在工件上, 形成工件表面的涂覆点(图 18-1-5d)。随着电极位置移动, 涂覆点将相互重叠和融合, 从而使电极材料在工件表面形成合金层或渗层。

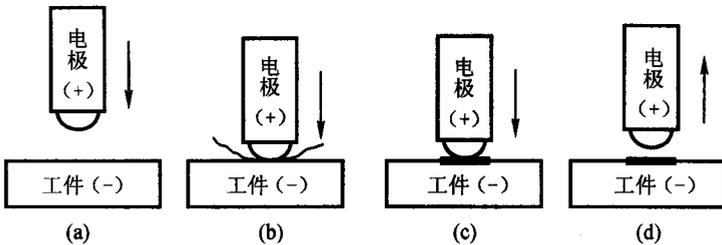


图 18-1-5 电火花涂覆过程的电极状态示意图

电火花表面涂覆所用的设备简单, 操作方法容易掌握, 所获得涂覆层与基体的结合非常牢固, 不会发生剥落。涂覆层的性能取决于基体和电极材料, 与电参数无关。所用的电极材料有 TiC、WC、ZrC、NbC、 Cr_3C_2 、硬质合金等等, 由它们形成的合金涂覆层可获

得高的硬度和良好的热硬性、耐磨性、耐疲劳性、耐蚀性等。例如 β -Cr₂W₈V 钢用 YG8 作电极的电火花涂覆处理后,在各类酸、碱中的耐蚀性提高 4~15 倍。Cr₁₂ 钢制定子双槽模刃口部位经电火花表面涂覆后,每次刃磨的平均使用寿命从 5 万次提高到 20 万次。

第六节 模具表面的镀膜技术

气相沉积镀膜技术通常是在工件表面覆盖厚约 0.5~10 μ m 的一层过渡族元素(Ti、V、Cr、Zr、W、Mo、Ta、Nb、Hf)与 C、N、O 和 B 的化合物。按机理可分为物理气相沉积(通称 PVD)和化学气相沉积(通称 CVD)两种。气相沉积技术已广泛应用于模具的表面强化处理,主要应用的沉积层为 TiC、TiN、Ti(C,N)等,这些涂层具有以下性能特点:①具有很高的硬度(TiC3200~4100HV,TiN2450HV),低的摩擦系数和自润滑性。②具有高的熔点(TiC3160℃,TiN2950℃),化学稳定性好。具有高的抗粘着磨损能力,发生咬合、冷焊的倾向小。③具有较强的耐腐蚀能力和较高的抗高温氧化能力。

一、物理气相沉积(PVD)

物理气相沉积是将金属、合金或化合物放在真空室中蒸发,使这些气相原子或分子沉积在工件表面的方法。物理气相沉积的工艺方法很多,大致可分为真空蒸镀、阴极溅射和离子镀三大类,见表 18-1-6。PVD 法的主要优点是沉积温度低、沉积速度较快、无公害;不足之处是沉积层与工件表面的结合力较小,镀层的均匀性较差,设备的造价较高。

表 18-1-6 物理气相沉积(PVD)工艺方法分类

分 类	真 空 蒸 镀					阴 极 溅 射					高 子 镀					
工艺方法	电阻加热蒸镀	电子束加热蒸镀	激光加热蒸镀	高频感应加热蒸镀	离子蒸镀	二极溅射	三极溅射	磁控溅射	对置溅射	离子束溅射	吸收溅射	高频离子镀	空心阴极放电离子镀	感应加热离子镀	活化蒸发离子镀	低压等离子镀

(一)真空蒸镀

在真空环境中把蒸镀材料加热熔化后蒸发,使其大量原子、分子、原子团离开熔体表面,凝结在工件表面上形成镀膜。蒸发材料可以是金属、合金或化合物,制出金属、合金或化合物薄膜。真空蒸镀制成的薄膜具有材料纯、品种多、质量高的特点。相对于后来

发展起来的溅射镀膜、离子镀膜技术,真空蒸镀技术具有设备简单可靠、价格便宜、工艺容易掌握、可进行大规模生产的特点。

真空蒸镀的原理如图 18-1-6 所示。使被沉积的材料(如 TiC)置于装有加热系统的坩埚中,待镀工件置于蒸发源前面。当真空度达到 0.13Pa 时,加热坩埚使材料蒸发,所产生的蒸气以凝聚形式沉积在工件表面,形成一层薄膜镀层。工件入槽前要进行充分的清洗。一般在工件的背面设置一个加热器,使工件保持一定温度,使膜层与基体之间形成一薄的扩散层,以增大附着力。

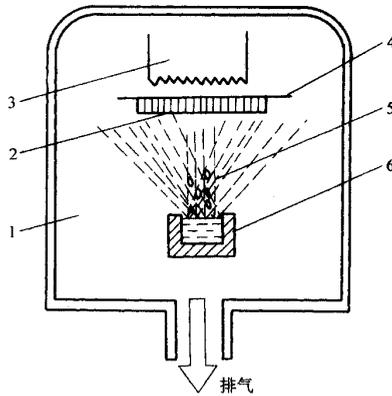


图 18-1-6 真空蒸镀原理

1—高真空槽 2—膜面 3—加热器 4—工件 5—蒸气流 6—蒸发材料

(二) 溅射镀膜

当用高能粒子(通常是由电场加速的正离子)冲击固体表面时,固体表面的原子、分子与这些高能粒子交换动能。从而由固体表面飞溅出来,这种现象称为溅射。飞溅出来的原子及其他离子在随后过程中沉积凝聚在工件表面形成薄膜镀层,称为溅射镀膜。

图 18-1-7 是阴极溅射系统简图。用沉积材料作阴极靶,并接 $1\sim 3\text{kV}$ 的直流负高压,在真空室内通入压力为 $13.3\sim 0.133\text{Pa}$ 的氩气作为工作气体。在电场的作用下,氩气电离后产生的氩离子轰击阴极靶面,溅射出的原子或分子以一定的速度落在工件表面产生沉积,并使工件受热,溅射时工件的温度可达 500°C 左右。

溅射镀膜可根据产生溅射离子的方法分为直流溅射镀膜、射频溅射镀膜、磁控溅射镀膜及离子束溅射镀膜等。具体的溅射工艺很多,如果按电极的构造及其配置方法进行分类,主要有如下几类:二极溅射、三极溅射、磁控溅射、对置溅射、离子束溅射、吸收溅射等。常用的是磁控溅射,已开发了多种磁控溅射装置。

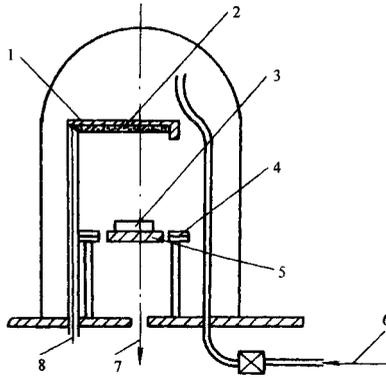


图 18-1-7 溅射系统简图

1—阴极屏蔽 2—阴极靶 3—工件 4—阳极 5—固定装置 6—气体入口 7—抽真空 8—高压线

磁控溅射的效率高,成膜速度高(可达 $2\mu\text{m}/\text{min}$),而且工件温度低,因此适用性广,可沉积纯金属、合金或化合物。例如以钛为靶,引入氮或碳氢化合物气体可分别沉积 TiN、TiC 硬化层。

溅射镀膜具有许多优点:如可实现大面积沉积;几乎所有金属、化合物、介质均可作为靶材,在不同材料上得到相应的薄膜镀层;可以大规模连续生产。因此,溅射镀膜技术得到了广泛的应用。用 TiN、TiC 等超硬度层涂覆的模具,具有优良的耐热、耐磨、抗氧化、耐冲击等性能,可以大幅度延长模具的使用寿命。

(三) 离子镀

离子镀是在真空条件下,利用气体放电使气体或被蒸发物质离子化,在气体离子或蒸发物质离子轰击作用下,把蒸发物质或其反应物蒸镀在工件上。离子镀把辉光放电、等离子技术与真空蒸发镀膜技术结合在一起,不仅明显地提高了镀层的各种性能,而且大大地扩充了镀膜技术的应用范围。离子镀除兼有真空溅射的优点外,还具有膜层的附着力强、绕射性好、可镀材料广泛等优点。例如,利用离子镀技术可以在金属、塑料、陶瓷、玻璃、纸张等非金属材料上,涂覆具有不同性能的单一镀层、合金镀层、化合物镀层及各种复合镀层,而且沉积快(可达 $75\mu\text{m}/\text{min}$),镀前清洗工序简单,对环境无污染,因此,近年来在国内外得到了迅速的发展。

离子镀的基本原理如图 18-1-8 所示,是借助一种惰性气体的辉光放电使金属或合金蒸气离子化。离子镀包括镀膜材料(如 TiN、TiC)的受热、蒸发、沉积过程。蒸发的镀膜材料原子在经过辉光区时,一小部分发生电离,并在电场的作用下飞向工件,以几千 eV 的能量射到模具表面上,可以打入基体约几纳米的深度,从而大大提高涂层的结合力。而未经电离的蒸发材料原子直接在工件上沉积成膜。惰性气体离子与镀膜材料离

子在工件表面上发生的溅射,还可以清除模具表面的污染物,从而改善结合力。

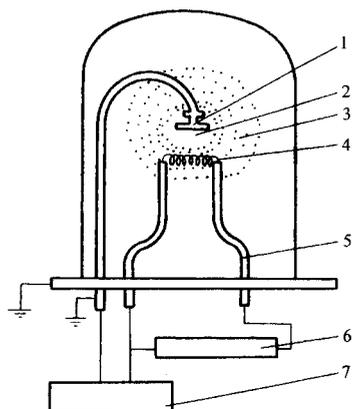


图 18-1-8 离子镀原理图

1—工件(阴极) 2—阴极暗部 3—辉光放电区 4—蒸发灯丝(阳极);

5—绝缘管 6—灯丝电源 7—高压电源

离子镀可以在较低温度甚至在室温进行镀膜,完全保证零件的尺寸精度和表面粗糙度,因此,可以安排在模具淬火、回火后,即最后一道工序进行,寿命可以提高 3~5 倍。碳化钛常用于冲头、拉深模、弯曲模、压缩模、挤压模等。

二、化学气相沉积(CVD)

利用含有沉积元素的一种或几种气相化合物、单质气体,使其在工件表面发生化学反应而形成固体薄膜的过程,称为化学气相沉积(CVD)。

利用 CVD 技术,可以沉积出纯度高、结构高度完整的晶态薄膜,也可以沉积出非晶态薄膜。相对其他薄膜制备技术而言,CVD 技术可以较准确地控制薄膜的化学成分及膜的结构。CVD 技术可沉积纯金属膜、合金膜以及金属间化合物膜,如铬、硼、碳、硅、硼化物、硅化物、碳化物、氮化物、氧化物、硫化物、金刚石等薄膜,可作为耐磨、耐蚀、装饰、光学等功能膜而得到广泛应用。

CVD 技术的设备简单,适宜大批量生产。与 PVD 技术比较,CVD 技术的主要缺点是薄膜沉积时要求工件的温度高,因而限制了它的应用范围。如沉积氮化物、硼化物作为硬化膜时,工件要加热到 900℃ 以上。

应用于模具上的 CVD 镀层应具有高的硬度、高的耐磨性、低的摩擦系数,以及良好的化学稳定性和热稳定性,满足这些要求的镀层包括 TiC、TiN、Al₂O₃ 以及它们的组合,还有 TaC、TiB₂ 等镀层。

CVD 技术已应用到拉深模、冲裁模、卷边模、塑料模中。例如,镀有 TiN 的 Cr12 钢模具寿命提高 6~8 倍,比镀硬铬高 3~5 倍。Cr12MoV 拉拔模经镀覆后寿命提高 20 倍。使用 TiN 镀层的塑料注射模具生产含 40% 矿物质填料的尼龙零件时,有效地避免了模具的侵蚀和磨损,使用寿命从 60 万次增加到 200 万次。

近年来,出现了各种各样的 CVD 新技术,采用 CVD 新技术的目的是提高材料的利用率、性能、均匀性以及使用寿命等。最常用的 CVD 新技术有脉冲 CVD 法、超声波 CVD 法、等离子体辅助化学气相沉积(PACVD)、基体反应法和喷涂法等。

第七节 模具表面的高能束强化技术

采用激光束、离子束、电子束对材料表面进行改性或合金化的技术是近十几年来迅速发展起来的材料表面新技术,是材料科学的最新领域之一。用这些束流对材料表面进行改性的技术主要包括两个方面:其一,利用脉冲激光器可获得极高的加热和冷却速度,从而可制成微晶、非晶及其他一些奇特的、热平衡图上不存在的亚稳态合金,从而赋予材料表面以特殊的性能,目前的激光器已有足够的能量在短时间内加热和熔化大面积的表面区域;其二,利用离子注入技术可把异类原子直接注入表面层中进行表面合金化,引入的原子种类和数量不受任何常规合金化热力学条件的限制。

这些束流用于材料表面加热时,由于加热速度极快,所以整个基体的温度在加热过程中可以不受影响。用这些束流加热材料表层的深度一般为几微米。加热熔化这些微米级的表层所需能量一般为几个 J/cm^2 。

表面合金化之所以引起人们的重视是由于亚稳相的产生,无论脉冲激光加热或是离子注入都非常有助于形成亚稳态组织。所以这些表面合金化一般是在远离平衡及高密度缺陷条件下进行的。

一、激光加热表面处理技术

激光表面处理的目的是改变工件表层的成分和显微结构,从而提高表面性能。激光表面处理技术可分为激光表面热处理和激光表面改性技术两大类。激光表面热处理包括激光淬火、激光退火、激光非晶化、激光冲击硬化、激光晶粒细化等。激光表面改性技术可分为激光表面合金化和激光熔覆两类。

(一) 激光表面热处理

激光表面处理是应用光学透镜将激光电子束、离子束聚集到 $10^4 \sim 10^8 \text{ W/cm}^2$ 以上的高功率密度,光束的焦斑温度达到 $10^3 \sim 10^4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温,以照射工件表面,并改变工件表面组织和性能的工艺。

1. 激光淬火

激光淬火是铁基合金在固态下经受激光照射,表层被迅速加热至奥氏体温度以上,并在激光停止照射后,快速自冷淬火得到马氏体组织的一种工艺方法。适用于激光淬火的材料主要有灰铸铁、球墨铸铁、碳钢、合金钢和马氏体不锈钢等。

激光淬火能使硬化层内残留有相当大的压应力,从而提高了材料表面的疲劳强度,利用这一点对模具表面实施激光淬火,可大大提高材料的耐磨性和抗疲劳性能。对 45 钢来说,用激光淬火处理后进行的弯曲疲劳试验表明,其疲劳强度可达 120 MPa 。如果在模具承受压应力的情况下进行激光表面淬火,淬火后撤出外力,可进一步增大残余压应力,并且大幅度提高模具的抗压、抗拉和抗疲劳强度。

2. 激光非晶化

激光非晶化是用激光表面熔化及快速冷却的方法在工件表面上形成厚度为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的玻璃态非晶化组织,这种非晶组织具有高强度、高韧性和高的耐磨性。

3. 激光冲击硬化

激光冲击硬化是用高强度脉冲激光束照射金属表面,使金属表面薄层迅速汽化,在表面原子逸出期间,发生动量脉冲,产生强的机械冲击波和应力波,使材料表面硬化。激光冲击硬化不仅可以大大提高材料的强度和硬度,而且能有效地提高抗疲劳性能。由于冲击波持续的时间短,因而产生的变形很小。

(二) 激光表面改性技术

1. 激光表面合金化

激光表面合金化是利用激光束使合金元素与基体金属表面混合熔化,在很短时间内,形成不同化学成分和结构的表面合金。

表面合金化所用的激光,按其重要性依次排列为:二氧化碳(CO_2)激光、掺钕钇铝石榴石($\text{Nd}:\text{YAG}$)激光、掺钕玻璃(Nd 玻璃)激光和掺铬氧化铝(红宝石)激光。在激光表面合金化过程中,激光束和工件保持相对高速运动。为了方便,激光束保持静止而工件高速移动。

向激光熔池中添加合金元素的方法有预沉积法和共沉积法两种。预沉积法包括在工件表面上电镀、热喷涂、真空蒸镀、渗碳、渗硼、渗氮、粘涂疏松的粉末以及安放薄的金

属片或金属丝。所有这些都是激光熔化前完成的,图 18-1-9 示意地描述采用预沉积法的激光表面合金化过程。共沉积法是在工件上激光熔化的同时,往熔池内喷注合金粉末,或者送合金线材或棒材。显然单工序的共沉积法比双工序的预沉积法更有吸引力。

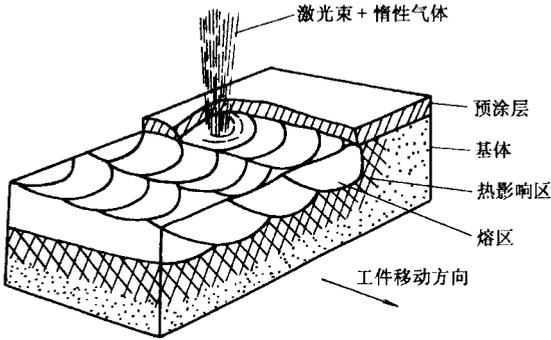


图 18-1-9 激光表面合金化技术示意图

用激光对 CrWMn 钢进行合金化,可使其磨损率仅为 CrWMn 淬火钢的 1/10,使用寿命为 CrWMn 淬火钢的 14 倍。另外,用 CrNi 在低碳钢表面进行激光合金化,获得 $w_{Cr} 58\% + w_{Ni} 20\%$ 的合金层,其耐蚀性超过 304 不锈钢。如果在熔化区提供活性气体,还可以在工件表面形成坚硬的 TiC、TiN 涂层。

2. 激光熔覆

激光熔覆是利用激光束在工件表面熔覆一层硬度高、耐磨、耐蚀和抗疲劳性好的材料,以提高工件的表面性能。

激光熔覆也可以通过两种方法来完成,其一是预先在工件表面放置松散粉末涂层,然后用激光重熔;其二是在激光处理时,用气动喷注法把粉末注入熔池中。这两种方法中,气动传送粉末技术的成效较高。

激光熔覆有许多优点:可以在低熔点工件上熔覆一层高熔点的合金,可局部熔覆,具有良好的熔界,微观结构细致,热影响区很小。激光熔覆工艺适用的材料范围很广,能实施熔覆的基体材料有低碳钢、合金钢、铸铁、不锈钢、铜和铝合金、镍铬钛耐热合金等。用于熔覆的合金有钴基、铁基、镍基合金。

二、电子束加热表面强化

电子束加热淬火是用电子枪发射的电子轰击金属工件的表面,电子流碰撞材料表面层的原子,动能转变为热能,使工件表层迅速加热,待电子束离开后,工件表面自冷淬火

而硬化,表面获得极高的硬度。

电子束加热淬火需要在真空中进行,故能量传递不如激光方便,可控性较差。电子束除用来表面淬火外,还可以进行表面合金化和表面熔覆。电子束与激光束的能量密度大致相同,表 18-1-7 是电子束和激光束对钢铁进行淬火时的特征比较。

表 18-1-7 电子束与激光束的比较

项 目	电 子 束	激 光 束
能量效率	99%	15%
防止反射	不需要防止反射,反射率为零	需涂敷反射防止剂,反射率为 40%
气氛条件	在真空中进行	在大气中进行(但需辅助气体)
能量传递	通过真空器内的移动透镜或电子枪的移动来传送能量。	平行光路系统的激光束传送
对 焦	通过控制聚束透镜的电流调节(100~600mm)	由于透镜焦距是固定的,所以要移动工作台(约 150mm)
束偏转	用电控制可选择任意图形(电子束偏转,面偏转等)	要使激光束偏转,必须更换反射镜等,图形是固定的
设备运转费	1 (以电子束设备运转费为 1)	7~14 (电、激光气体、辅助气体)

三、离子注入技术

离子注入是把工件放在离子注入机的真空靶室中,将需要注入的元素在离子源中进行离子化,以几十至几百千伏的电压把形成的离子引入磁分析器;在磁分析器中把具有一定荷质比的离子筛选出来,并导入加速系统;高能离子在扫描电场作用下,可在材料表面纵横扫描,从而实现高能离子对材料表面的均匀注入。金属经离子注入后,在零点几微米的表层中增加注入元素和辐射损伤,从而使金属的耐磨性、摩擦系数、抗氧化性、耐腐蚀性发生显著变化。经离子注入后,某些金属材料的耐蚀、耐磨和抗氧化性能可提高近 1000 倍。

与通常的冶金方法不同,离子注入是用高能量的离子注入来获得表面合金层的,因而有以下特点:

(1)溶质原子靠高能量撞进金属晶格内,不受热力学平衡条件限制,原则上任何元素都可以注入任何基体金属中。如室温下,氮在钢中的溶解度只有 0.001%,但用离子注入可使溶解度达 20%。注入所得合金层是亚稳态结构,如过饱和固溶体、非晶态等。

(2)注入是一个无热的过程,可以在室温或低温下进行,不会引起工件变形。

(3)注入是在真空中进行的,极少发生氧化。

(4)注入原子与基体金属间没有界面。因而注入层不会有剥落问题。

离子注入技术的缺点是:设备昂贵,成本高,离子注入层较薄。如100keV的氮离子注入GCr15钢中的平均深度仅为 $0.1\mu\text{m}$,这就限制了它的应用范围。

目前离子注入中应用较多的有非金属元素N、C、B,耐蚀耐磨合金元素Ti、Cr、Ni,固体润滑元素S、Mo等。

离子注入金属后能显著提高其表面硬度、耐磨性、耐蚀性。离子注入技术在工业上已得到广泛应用,并已取得良好的经济效益。例如,离子注入应用于塑料成型模具、冲压模具都取得了满意的效果,寿命延长数倍。

四、高频脉冲淬火

高频脉冲淬火所使用的频率为17MHz,工件表面的功率密度为 $10\sim 30\text{kW}/\text{cm}^2$,加热和冷却的总时间仅需要 $2\sim 40\text{ms}$,淬硬层深度为 $0.05\sim 0.5\text{mm}$ 。由于加热速度极快,奥氏体晶粒被高度细化,淬火后为极细的针状马氏体,使硬度和耐磨性大幅度提高。

第二章 齿轮表面处理技术

第一节 概 述

当您走近一台机器仔细观察,很快就会发现一种带齿的轮子,它就是齿轮。若您走近一台车床,就可看到一台电动机用皮带轮带动床头箱中的齿轮旋转,工人师傅只需扳动一个手柄放到标定的位置上,就能轻松地改变齿轮的啮合而得到他所需的主轴转速,实现各种零件的车削加工。我们经常看到的火车、汽车、拖拉机等各种车辆,它们的速度变换也是通过操纵不同传动比的齿轮啮合来实现的。

上面所说的传动齿轮在啮合时的受力情况是很复杂的。图 18-2-1 是用一种称为光弹试验的方法所显示的齿轮的受力情况。

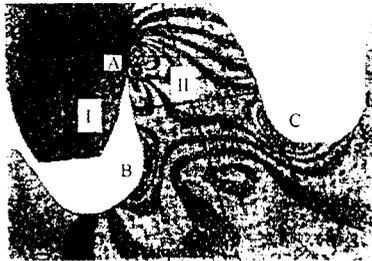


图 18-2-1 齿轮工作时的应力分布图

A、C—压应力 B—拉应力

图中的“黑色”齿是主动齿(用 I 表示),II 是被动齿。I 齿压在 II 齿的 A 点,不仅传

递了动力,而且使Ⅱ齿变成了“花脸”。花脸上的线条表示了应力的分布,线条愈密,应力就愈大。由图可以清楚地看到,两齿的啮合点A处压应力最大。同时,Ⅰ齿的转动,带动了Ⅱ齿的转动,啮合点A的位置也会由上而下地在Ⅱ齿表面移动直到Ⅱ齿的根部。在啮合点A处还有一个特点,就是两个齿表面有相对的滑动,滑动方向与压应力垂直。根据摩擦磨损的原理,两个表面承受压应力,又有相对滑动,两个表面就必然会产生磨损。当齿表面磨损到一定程度,就会使两齿的啮合不平稳。于是,大的噪声、大的振动就会接踵而来,使车床主轴产生跳动,失去了车削加工的精度。

在图18-2-1中,还要注意一个危险点,这就是B点。Ⅰ齿和Ⅱ齿在A点啮合传动,使齿根部的B点受到大的拉应力,C点受到大的压应力。这就意味着,A点啮合产生的压应力可以变成一个弯矩,想把这个Ⅱ齿折断。齿要断了,动力就没法传了,车床的主轴就转不成了,零件的加工也就成了“泡影”!

还有一点呢!您看到工人师傅扳动手柄很轻松,但对齿轮来说可不自在。改变一个档次,齿轮就会受一次冲击;车床开动或停止,也会使齿轮受到冲击。汽车、拖拉机在起步、刹车,以及走在高低不平的路面上时,所有的传动齿轮都会受到冲击。冲击载荷的危害可比上述的弯矩产生的危害大多了。假如齿抗不住冲击载荷,那只要一冲即断了!

若把上述各点归纳一下,可以看到,齿轮性能要求真不简单:齿的表面要高耐磨性,齿的芯部又要有高的强度和高的冲击韧性。这个“三高”缺一不可!

这个“三高”要求是够苛刻的。要知道,钢有个怪脾气,您要使它的强度高、硬度高(亦即耐磨性高),那么它只能降低冲击韧性;或者相反,要提高冲击韧性,就必然使强度和硬度降低。因此,在一般条件下,三高是没法同时达到的。

这样说来,三高齿轮不就没法做了吗?不,表面热处理技术就有两种办法来解决这个难题。

第二节 齿轮的表面淬火

钢是人们最熟悉也是使用极广的一种材料。它是铁(Fe)与碳的合金,但碳的质量分数只能低于2.11%,超过这个比例就是铸铁了。目前,有一类钢只由铁和碳组成,称为碳钢,还有一类钢中除了铁和碳外,还有其他的元素,如硅(Si)、锰(Mn)、铬(Cr)、镍(Ni)、钼(Mo)、钨(W)、钒(V)等,这类钢称为合金钢。

无论是碳钢还是合金钢,它们的性能都不是一成不变的。可以通过加热和冷却来改变它们的性能。例如,把三块 45 钢(碳的质量分数为 0.45% 的一种碳钢)放在电炉里都加热到 830℃,一块取出投入水盆中冷却,一块取出放在地上在空气中自然冷却,最后一块就放在电炉里停了电后让它同炉子一块冷却。当它们都冷到室温后,测定它们的洛氏硬度,您就会惊奇地发现:它们的硬度差别很大——第 1 块很硬,为 HRC55;第 2 块比较硬,为 HRC25;第 3 块软得很,为 HRC18。所以,人们就可以按需要采用不同的加热和冷却方法来得到所想要得到的性能了。

上面三种试验的第 1 种水冷方法称为淬火;第 2 种空冷方法叫正火;第 3 种随炉冷方法叫退火。这三种“火”都有一个特点,就是一块钢,要硬都硬,要软都软,也就是整体热处理。前面所说的齿轮若接受淬火,齿表面的硬度高了,耐磨性好了,但齿却一冲即断——太脆了!相反,若接受退火,齿是不会一冲即断了,但齿表面却不耐磨了。所以,整体热处理不能解决齿轮的三高性能要求的问题。

最简单的解决办法是用一把气焊枪连接好氧气管和乙炔管后,开启气焊枪,点着氧-乙炔火焰,调到中性焰,用火焰逐个加热齿面。每当一个齿面加热时,总是加热到表面出现橘红色时就开了水管冷却,直到每个齿都处理完(见图 18-2-2)。最后,再将每个齿快速地用焊枪火焰扫一遍。

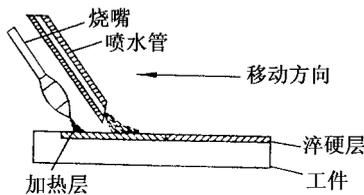


图 18-2-2 火焰表面淬火示意图

这种处理方法叫火焰表面热处理。氧-乙炔火焰的温度高,焰心温度可达 3200℃,用它加热钢的表面,加热速度快,使钢表层一定深度内加热到橘红色,大约 850℃,而钢的里边温度还不高。这时,浇上水,表面和里面很快冷却,表层一定深度内就淬火了,硬度很高,很耐磨,而里面却因为温度低,淬不上火,硬度就低,韧性好,这不就达到三高了吗?!不过,在整个齿轮齿面表面淬火后,还不能直接用,因为表面虽然很硬了,但脆性大,用起来容易裂,也容易崩块。为了去掉脆性,还要最后用氧-乙炔火焰扫一遍,把表面加热到 200℃左右。这个过程称为淬火后的低温回火,能去掉脆性和去掉由于加热、冷却引起的内应力。两步合起来,就称为钢的火焰表面热处理。这样,齿轮就可用了。

火焰表面热处理虽然简单、方便,却还有许多美中不足:首先,用氧-乙炔火焰加热

时,零件表面的温度只能凭目视颜色变化来估计,这就只能依靠操作者的经验和“眼光”了。第二,整个操作过程都是手工操作,再加上火焰温度有限,使工作效率和应用范围受到了限制。这种表面热处理方法只适用于处理简单而且不大的零件表面,或者处理大零件的局部范围。当然,也可以借助设计专用设备将这个方法用于专门零件的半机械化火焰表面热处理。例如,上海机床厂生产的磨床,有些齿轮就是在专用设备上进行火焰表面热处理的,齿轮质量稳定而可靠。

当代,随着科学技术的发展,火焰加热表面热处理方法已经显得衰老了,取而代之的是感应加热表面淬火法、高密度能源表面淬火法。

感应加热表面淬火法如图 18-2-3 所示。

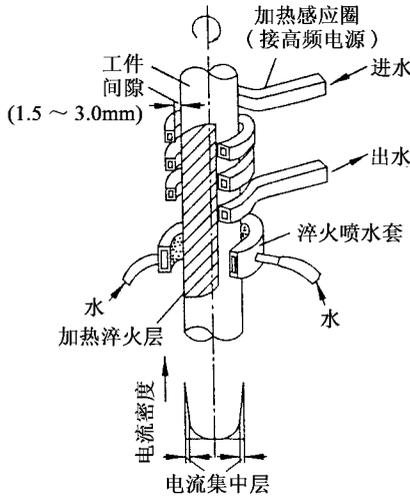


图 18-2-3 感应加热表面淬火示意图

把钢制零件放在感应圈中。感应圈接通高频电源后,就会产生高频的磁场。置于高频磁场中的钢制零件中就会产生感应的高频电流。高频电流在零件中的分布是不均匀的,表面层的电流密度高,而中心的电流密度低,这种现象称为交流电的“集肤效应”。众所周知,钢虽是导体,但有电阻。电流流过有电阻的导体,就会产生热量,即

$$Q = 0.24 I^2 R t (\text{J})$$

式中 Q ——热量(J);

I ——电流强度(A);

R ——电阻(Ω);

t ——时间(s)。

这个热量 Q 就可用来加热零件。不过对零件的加热并不是在整个截面上均匀的,

而是集中在电流密度高的表层。显然,加热的深度跟频率有关。对于钢,加热温度 850°C 以上时,加热深度与感应电流频率的关系为:

$$\delta = \frac{50}{\sqrt{f}} (\text{cm})$$

式中 δ ——加热深度 (cm);

f ——感应电流频率 (Hz)。

例如,当 $f = 8000\text{Hz}$ 时,加热深度为 0.56cm ,即 5.6mm ;当 $f = 1\text{MHz}$ 时,加热深度为 0.05cm ,即 0.50mm 。

那么,控制感应线圈对零件的感应加热时间,就可有效地控制加热温度,待表面达到所需的温度就可将感应线圈移开、喷水,使零件在加热深度范围内淬火,获得高硬度的淬火层。同时,还可以控制喷水的时间,让零件并不冷却到室温,而故意给它留点余热,靠这点余热传到淬火层,就可达到对淬火层自行低温回火的目的。

齿轮用感应加热表面淬火法就很容易达到三高的要求了,只不过要做一套适合齿轮表面淬火的感应圈。

我国常用的感应加热设备有两类:一类是电子管式高频发生器,常用的频率是 $200\text{kHz} \sim 300\text{kHz}$;另一类是由电动机带动的中频发电机,常用的频率 8000Hz 。显然,高频加热设备用于 $1\text{mm} \sim 2\text{mm}$ 淬透层的零件表面热处理,而中频加热设备用于 $3\text{mm} \sim 5\text{mm}$ 淬透层零件的表面热处理。

目前,又发展了高能密度的表面淬火技术,例如,激光加热表面淬火技术、电子束加热表面淬火技术。

在以上所述的火焰加热、感应加热和高能束加热的表面热处理技术中,工业界当前应用最广的是感应加热表面热处理技术。因为高频、中频淬火后,零件表面的硬度和耐磨性好,硬度比普通淬火高出 $2 \sim 3$ 个洛氏硬度单位;更为重要的是,表层淬火区将产生压应力,使疲劳极限提高。例如,T8 钢在高频处理前的疲劳极限 $\sigma_{-1} = 249.9\text{MPa}$,经高频淬火后,当淬透层深度为 1.7mm 时,疲劳极限 $\sigma_{-1} = 619.4\text{MPa}$,提高了 1.48 倍。

第三节 齿轮的化学热处理

将零件置于化学活性介质中,在钢的固态温度下,向零件表面层渗入金属或非金属元素,以改变零件表层的化学成分和组织结构,改善零件表面性质的热处理工艺方法称

为化学热处理。

最常用的化学热处理方法有渗碳、氰化、氮化等工艺方法。

我们还是按前面所说的传动齿轮是怎样用这一招来达到三高要求的吧！

图 18-2-4 是一个气体渗碳炉的示意图。这个炉子是用电阻丝加热的电炉，里面有个用耐热钢做的耐热罐。将一批齿轮成串地放进耐热罐中，把炉盖盖严。若把炉子升温到 920℃ 左右，打开通道的阀门，往炉子里滴入煤油、甲苯等渗碳剂。煤油、甲苯等都是碳氢化合物。在高温及氧气缺乏的条件下，碳氢化合物将分解为 C 和 H 等。在高温条件下，C 原子将成为活性 [C]，吸附在齿轮的表面，而氢等废气将排出炉外，在排废气管上点火燃烧。

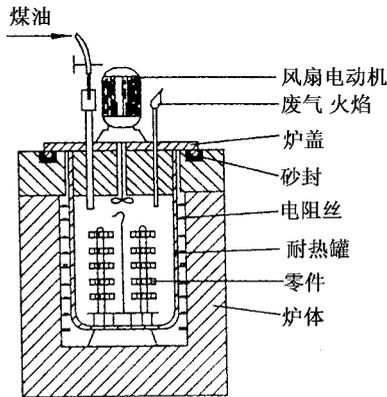


图 18-2-4 气体渗碳示意图

吸附在齿轮表面上的活性碳 [C] 的浓度较高，高于齿轮材料中的碳浓度，就会发生碳的扩散，碳的扩散方向是由表及里。在 920℃ 炉温保温时，煤油或甲苯不断恒速滴入，炉内的活性碳浓度保持不变，废气不断排出燃烧，活性碳原子就会源源不断地渗入齿轮的表面层。当然，渗碳层的厚度与炉子的温度和渗碳时间有关。在一定的时间内，渗碳层厚度与渗碳温度的关系为：

$$\delta = A e^{-a/T}$$

式中 δ ——渗碳层厚度 (mm)；

T ——渗碳温度 (K)；

A, a ——实验系数。

根据经验，为了得到 1.5mm 的渗碳层，在 920℃ 时需 6.5h，温度提高到 970℃ 时，需要 5h。

齿轮经过 920℃ 渗碳 6.5h 后，从炉中取出，在空气中自然冷却到室温，就得到了深

1.5mm 的表层中碳含量高而里面碳含量低(原来的碳含量)的效果。

用齿轮的三高性能来衡量,此步处理还没有达到要求。因为渗碳过程只是做了达到三高的成分条件准备。渗碳以后还要将齿轮重新加热到 800℃ 左右,热透后取出放到水(或油)中快速冷却,实现淬火。淬火后,齿轮表层因碳含量高而得到很高的硬度, $HRC \geq 58$,而齿轮的心部硬度低,为 $HRC30 \sim 35$ 。淬火后,齿轮还要再进行 150℃ ~ 180℃ 的低温回火处理,以消除表层的脆性。这时,齿轮就达到了表层耐磨性高、强度高,而心部韧性高的三高要求了。

回想齿轮的气体渗碳过程就会发现,渗碳过程由三个阶段组成:第一个阶段是渗碳剂在密封的炉内分解,得到有用的活性碳 [C],并且保持动态平衡的活性碳浓度;第二个阶段是活性碳在高温零件表面吸附;第三个阶段是碳原子在零件表面层内的扩散。只要控制这三个阶段,即控制炉内的温度、炉内的渗碳气氛及渗碳时间三个要素,就能保证零件的渗碳质量。

根据扩散第一定律,碳在钢中的扩散速度取决于扩散系数和碳的浓度梯度。碳的浓度梯度是指吸附在零件表面的碳浓度与零件材料碳浓度之间的浓度梯度。显然,零件用钢的碳含量愈低,则渗碳速度愈快;同时,零件用钢的含碳量愈低,最后获得的心部韧性也愈高,即表硬内韧的特性就愈明显。因此,凡是需要进行渗碳处理的,如齿轮、花键轴的轴颈等,所用的钢应该是低碳(C 质量分数 $\leq 0.30\%$)的碳钢或合金钢,如齿轮用钢 20CrMnTi、20Cr2Ni4A、18Cr2Ni4WA 钢等。

齿轮的渗碳热处理的生产周期长。例如,要求有 1.5mm 渗碳层的渗碳温度为 920℃,渗碳时间为 7h ~ 8h,渗碳后还要进行淬火和低温回火,最后还要用齿轮磨床磨削齿表面。这样,该齿轮的生产成本较高,但表硬内韧的性能优良。

有些齿轮还可在图 18-2-4 所示的气体渗碳炉中进行氰化处理。氰化处理就是同时渗两种元素:碳和氮。碳、氮共渗即为氰化。

此时,需要在气体渗碳炉的炉盖上再开一个孔,装上一个管子。将炉子的温度控制在 820℃,一根管子滴入煤油或甲苯,以得到活性碳 [C];另一根管子滴入氨水(或通氨气),以获得活性氮 [N]。[C]和 [N]被零件表面吸附并同时向零件表层扩散,得到所需的氰化层。

与渗碳相比,氰化处理有不少优点:

第一个优点是:氰化温度一般为 820℃,比渗碳的 920℃ 低得多。由于渗碳温度高,钢的晶粒较粗大,还需要在以后的热处理过程中细化;而氰化时温度低,晶粒不会粗化,氰化后直接淬火,大大地简化了热处理工艺。例如,某重载车辆的主动齿轮,用

18Cr2Ni4WA 钢制造 渗碳后的热处理工艺很复杂,而采用氰化处理的工艺很简单,两种热处理工艺的比较如图 18-2-5 所示。由图可知,采用氰化处理的成本比渗碳的成本低得多。

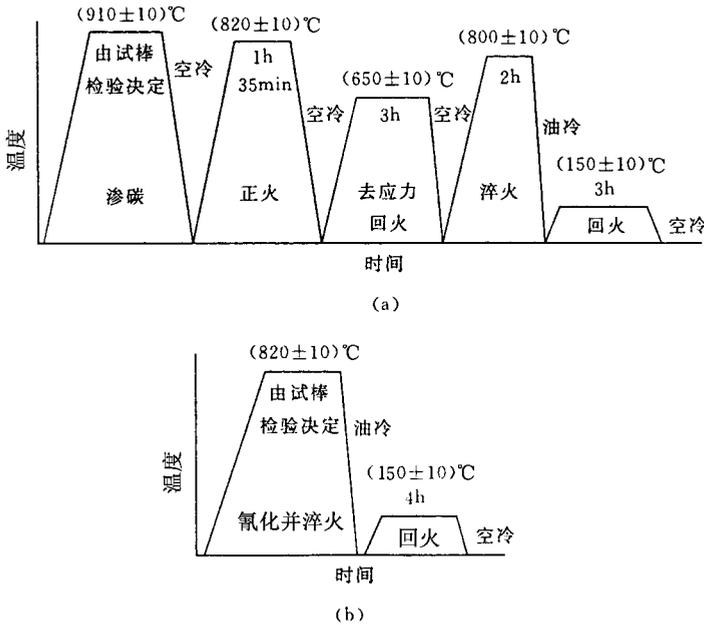


图 18-2-5 某重载车辆主动齿轮采用渗碳和氰化时的热处理工艺比较

(a)采用渗碳工艺 (b)采用氰化工艺

氰化的第二个优点是:若要达到相同的性能要求,氰化层的深度只需要渗碳层的 2/3。

氰化的第三个优点是氰化处理后的零件性能优于渗碳处理后的性能,其力学性能的相互比较见表 18-2-1。

表 18-2-1 钢件经氰化和渗碳处理后的力学性能比较

热处理工艺	硬度 /HRC	冲击韧性 /J·cm ⁻²	抗拉强度 σ _b /MPa	抗弯强度 σ _{1b} /MPa	渗层厚度 /mm
820℃ 氰化	60~64	44	2332	3498	0.6
920℃ 渗碳	59~62	23.5	2292	2136	1.0

但是,零件氰化处理也有美中之不足:

氰化处理后,零件表面的硬度高,耐磨性好,特别是在表层 0.10mm 以下的范围内有一层特殊的氮化物,它的耐磨性和耐蚀性特好。因此,零件经氰化处理后不能再磨削

加工来降低表面的粗糙度。由于这一特殊要求,氰化处理不能用于表面精度要求特别高的零件。

假如在图 18-2-4 的气体渗碳炉中作如下变动:炉子的温度改为 $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ (最常用 550°C) ;装入零件并到达以上温度后,在管子中通入氨气。此时,吸附在零件表面的是活性氮 [N] 原子,向零件表层中扩散的也是氮原子。在钢制零件的表层渗入氮原子的热处理过程称为钢的氮化处理,也称为氮化。

用作氮化处理的零件,所用的钢就不是低碳的碳钢或合金钢,而是一种专用的氮化钢—— 38CrMoAl 合金钢。当然也可用其他的中碳 (C 质量分数 $0.30\% \sim 0.60\%$) 碳钢或合金钢,如 45 钢、 40Cr 、 38CrSi 等钢。

氮化处理也是塑造表硬内韧的主轴和主轴套、精密车床的丝杠、内燃机曲轴、发动机的汽缸套和气阀、各种精密的齿轮和量具等的表面强化技术。

经过氮化处理后的零件,具有其他化学热处理达不到的一系列优势:高的表面硬度及耐磨性,表面硬度达 $\text{HV}1000 \sim 1100$,同时零件表面的疲劳强度比渗碳处理后提高 20% 左右;由于氮化处理的温度较低,并且在氮化处理后不必再进行淬火处理,因此零件的变形小,特别适用于精密零件的最终热处理。

氮化处理的不足是生产周期长,成本高。例如精密机床主轴,由 38CrMoAl 制造,要求的氮化层深度为 $0.4\text{mm} \sim 0.6\text{mm}$,要求表面硬度 $\text{HV} > 900$,采用 $500^{\circ}\text{C} \sim 520^{\circ}\text{C}$ 等温氮化工艺时,需要 72h 。

为了加速氮化的过程,可以采用离子氮化等新工艺。

离子氮化是在真空室内高压电场作用下进行的。室内有阴阳两极,将零件接在阴极上,零件外围有个炉罩,接阳极。当室内真空度抽到 67Pa 以上时,向真空室通入少量氨气。当阴阳极之间接通直流电源时,氨气在电场作用下部分分解成氮和氢的正离子及电子,这时阴极(零件)表面形成一层紫色辉光,具有高能量的氮离子轰击零件表面,由动能转化为热能使零件表面温度升高。同时,氮的正离子在阴极(即零件)夺取电子后还原成氮原子并被零件表面吸收,继而向零件表层扩散。

氮离子在轰击零件表面时,还能产生阴极溅射效应,溅射出的铁离子与氮离子化合,形成含氮浓度高的氮化铁 (FeN),并附着在零件表面,然后分解为 Fe_2N 、 Fe_3N 并放出氮原子向零件表层扩散,加速零件表层形成氮化层。

离子氮化时一般电压为 $400\text{V} \sim 750\text{V}$,电流密度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 2.0\text{mA}/\text{cm}^2$,功率为 $0.2\text{W}/\text{cm}^2 \sim 5\text{W}/\text{cm}^2$ 。

离子氮化能明显地缩短生产周期。对 38CrMoAl 钢氮化层深为 $0.53\text{mm} \sim 0.70\text{mm}$,

要求表面硬度 $HV > 900$ 时,应用离子氮化只需 $15h \sim 20h$ 。离子氮化层的韧性和疲劳强度明显提高,还具有节电、省氨、劳动条件好、无公害等特点。它的不足是设备投资高,零件的大小受真空室尺寸的限制。

随着科学技术的发展,目前在化学热处理领域中,除了上述四种常见的方法外,还有渗金属、渗硼、渗硫、硫氮共渗、多元共渗等方法。下面,简单介绍渗硼、渗金属等化学热处理方法。

渗硼就是在零件表层被硼所饱和而形成硼化物的过程。渗硼有固体渗硼、液体渗硼和气体渗硼,最近又出现流态渗硼等方法。目前我国使用最多的是液体渗硼。

在渗硼时(碳钢和合金钢的渗硼温度一般在 950°C 左右),活性硼 B 将通过吸附和扩散渗入零件表面层。渗入的硼原子与铁原子间可形成两种极稳定的化合物: Fe_2B 和 FeB 。对于一般钢材,渗硼层由化合物层和扩散层组成。化合物是单相的 Fe_2B 或复相的 Fe_2B 、 FeB 混合物,化合物与基体间有过渡层。

零件表面的渗硼层具有许多特点:表面硬度高($HV1200 \sim 2000$),并在 800°C 以下能保持高硬度;在 600°C 以下能保持高的抗氧化性;渗硼层的耐磨性和抗介质(如硫酸、盐酸及碱)的腐蚀能力强,但在硝酸中不耐蚀。因此,渗硼处理很适用于 600°C 以下工作的模具及零件的表面强化。例如,某厂对 45 钢制动阀杆进行渗硼处理,比原来用 38CrMoAlA 钢和 3Cr13 等合金钢制造的阀杆的使用寿命提高 10 倍以上;某厂对拖拉机履带销、拉丝模、负荷不大的齿轮等进行渗硼处理,使用寿命也提高了 $7 \sim 10$ 倍。因此渗硼技术的推广价值很高。

随着科技的迅速发展,对金属材料的要求也越来越高,如要求具有特别高的耐热、耐磨或抗氧化等性能,生产这些具有特殊性能的钢需要合金元素,如铬、镍、钴、钼、钨、铌、钽等。为了更充分地利用这些元素,可以采用低碳钢或低合金钢渗金属的办法,将零件表层形成特殊的合金化,以满足所需的特殊性能。例如,表面渗铬可以提高零件的抗腐蚀和耐磨性能,同时又具有较好的抗疲劳性能,不仅可以有效地应用在化工、冶金工业上代替铬不锈钢,而且也可以用来保护精密零件;表面渗铝可以提高钢的抗氧化性能,用低碳钢和中碳钢经渗铝之后来代替耐热钢和耐热合金,用于热处理炉的底板、热电偶套管、盐浴坩埚和辐射管等;表面渗锌可用来改进在正常大气环境下的抗腐蚀性能;表面渗硅用于表面防护,可以达到跟高硅耐蚀铸铁相同的含硅量($14\% \sim 16\% \text{Si}$),渗硅层的性能与高硅耐蚀铸铁相近,在硫酸、硝酸以及 300°C 以下的盐酸中具有一定的耐蚀性。

渗金属的基本原理和其他化学热处理相似。由含有渗入元素的介质分解产生活性

态原子,被零件表面吸附并通过扩散逐渐渗入材料中。

目前,渗金属的化学热处理工艺,特别是多元共渗工艺,如碳、氮、硼三元共渗,已在石油机械(如公锥、母锥)、冷作模具(如拉丝模、冷冲模等)等领域显示出较大的优越性。

第十九篇

表面处理层质量检验
测试新技术

第一章 表面性能检测技术

第一节 概 述

表面覆层的性能决定了采用这种表面技术的质量和零件的使用寿命和效果。由于表面覆层技术的种类很多,各种覆层的特性和厚度也不同,因而它们所适应的实际工况条件也有所不同。对于覆层表面性能的检测,一般可分为两大类:一类是覆层表面物理、机械和化学性能的检测;另一类是覆层的使用性能的检测。这里包括实验室中模拟和强化模拟的摩擦磨损试验、腐蚀试验以及疲劳试验等,也包括必要的现场工况实际试验。覆层的物理、机械、化学性能的检测是为了测定这种覆层能否满足材料标准规定的要求,它也是能否达到使用效果的保证,而模拟的实验室试验和现场试验则是为了优选覆层的各种合金材料及工艺以及证实覆层的使用效果。

在这里,要特别注意覆层与基体的结合强度以及它们的综合特性。因为在实际使用过程中,覆层不完全是一个独立的组元。覆层的使用性能不仅取决于覆层本身的特性,而且与基体材料本身的特性以及它们的界面条件和结合机理有关。覆层本身的性能、覆层与基体的结合强度及其综合特性最终决定了表面覆层的使用效果和零件整体的使用寿命。这些也是选用表面技术和提供质量控制的主要依据。

第二节 覆层的一些典型物理、机械性能参数的测定

覆层表面的特性不仅取决于它的化学成分、微观组织结构、表面粗糙度、硬度和韧性(或塑性),而且与覆层的厚度、孔隙度、致密度、残余应力以及覆层与基体的结合强度有关。在电子工业中,金属覆层的电阻也是一个重要参数。通过表面微观分析仪器可以提供很多有关这方面的信息和数据。关于这方面的介绍将在下一节详细说明。这里重点介绍覆层的一些典型物理、机械性能(包括覆层的厚度、致密度、孔隙度、电阻、表面粗糙度、硬度、残余应力以及覆层和基体结合强度)的测试方法。

一、覆层厚度的测定

覆层厚度通常是表面技术中最常测量的定量参数之一。除了尺寸公差以外,覆层厚度在磨损、腐蚀过程中都是非常重要的参数并与经济价值有关。

根据不同的测量原理可以将厚度测量区分为光学法、机械法、电子法、磁性法、电磁法、放射性法及其它等等。卡尺、量规和重力仪是用来测量厚度 $> 3\mu\text{m}$ 的仪器。我们这里重点讨论的是覆层厚度微观变化的测量方法。表 19-1-1 列出了几种测量方法的比较。在这些技术中,机械式的触针测量法用得最为广泛;当覆层厚度相当于光的波长等级时,光学干涉法最有效。光学法不仅可以测量透明覆层,也可测量不透明的覆层。椭圆仪是用来测量极薄的(1nm)透明的覆层。现场监测气相覆层的沉积速度可以采用光学干涉法(在反射基板上对透明的覆层进行照相)、电阻法、电容法、电离法以及微量天平等测量技术。而石英晶体的椭圆仪(微量天平)最常用来对现场蒸气沉积速度进行监控。

一般,市场上较易买到的厚度测量仪是电阻仪、涡流仪、磁力仪、电磁感应仪、X射线荧光分析仪、 β 射线背射仪以及库仑仪等等。放射性测量技术(包括X射线荧光分析仪以及 p 射线背射仪)是通常用来作为在生产线上监测各种沉积过程的仪器。

电子测量技术通常都是利用涡流原理来测量覆层的厚度并借此监控蒸气沉积的速度。其中,电容法用来测定在一个导电基体上涂敷一层非导电的覆层的厚度(图 19-1-1(a));

表 19-1-1 某些常用的厚度测量技术的比较

测量技术	覆层材料	测量厚度范围	测量精度	说明
光学多束干涉仪	不限	3nm ~ 2 μ m	~ 1nm	无损检测,需要阶梯形高反射性表面,精确度高,但费时
	透明覆层	40nm ~ 20 μ m	~ 1nm ~ 0.1%	无损
椭圆仪	透明覆层	1nm ~ 几个 μ m	~ 0.1nm ~ 0.1%	无损,复杂计算,对特薄覆层最为精确
触针式	不限	3nm ~ 几个 μ m	5%	无损,需有阶梯式覆层,覆层硬度必须能使触针不致渗入,基体要求光滑,坚硬
电阻法	金属覆层	20nm ~ 1 μ m	1%	无损,也可用于沉积速度的监控
电离法	不限	不限	< 0.1nm/s	仅用于蒸气沉积速度的监控
涡流法	两种不同导电性的金属覆层	1 ~ 1000 μ m	1%	无损
磁力/电磁法	覆层或基体是有磁性的	3 ~ 125 μ m	1%	无损,对试样的磁性状态和特性比较敏感
X 射线吸取法	不限	10nm ~ 1000 μ m	5%	无损,基体必须能产生特殊的射线。简便、快速,用于制造生产线
X 射线散射法	不限	2nm ~ 1000 μ m	2%	无损,基体必须不含覆层材料的任何元素,可测量多元素覆层,简便、快速,用于制造生产线
β 射线背射法	不限	10nm ~ 50 μ m	5%	无损,覆层和基体材料的原子量必须有差别,简便、快速,用于制造生产线
微量天平(重力法)	不限	不限	~ 0.1nm/cm ²	用于监控蒸气沉积速度,使用简便
微量天平(动量型)	不限	不限	0.1nm/min 度	用于监控蒸气沉积速度,使用简便

测量技术	覆层材料	测量厚度范围	测量精度	说明
石英晶体摆动仪	不限	不限	$< 0.1 \text{ nm/cm}^2$	最适用于监控蒸气沉积速度,使用简便
库仑仪	金属覆层(必须处于阳极溶解状态)	$1 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$	10%	破坏性,通常用于电镀覆层

而电阻法可以测定在非导体的基体上涂敷一层导电层例如半导体外延覆层的厚度(图 19-1-1(b)),电离法是依靠测定气相中覆层材料的离子电流来决定覆层厚度的,因为离子电流与气相的总原子数以及它们离子化能力成正比(图 19-1-1(c))。

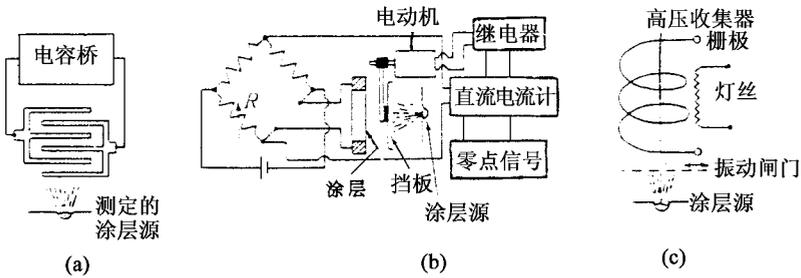


图 19-1-1 现场监控气相沉积速度的示意图

- (a) 用于绝缘覆层的平行板电容监控器;
- (b) 用于金属覆层的电桥式电阻监控器 (c) 一种三极管型的离子化监控器

磁力/电磁法一般用来测定在有磁性的基体上涂以无磁性覆层的厚度(主要是在铁和钢上的无磁性覆层)。当无磁性覆层厚度增加时,磁力就增加(参看 ASTM 标准 B499-69, B530-70, IS-2178 和 IS-2361)。图 19-1-2 表示了一种磁性吸力测厚仪的示意图。有一个永久磁铁装在一个水平臂的端部,这个水平臂可通过一个无摩擦的轴承转动,磁铁的重量可用一个平衡重来平衡。如果那个装有永久磁铁的臂靠近一个有铁磁性的基板,那么就会产生一个扭矩,该扭矩的大小取决与中间那个无磁性的覆层的厚度。

图 19-1-3 表示了一种 X 射线散射(荧光)测厚仪的基本原理图。它是依靠测定覆层或基体的 X 射线的激发量以及覆层衰减的强度来达到测厚的目的。从覆层激发出的放射线强度与覆层厚度呈线性关系,而对较厚的覆层来说呈指数增加直至一个最大值。这种测量技术的精确度可小于 2%,但它必须靠其它测量厚度技术来进行校准。

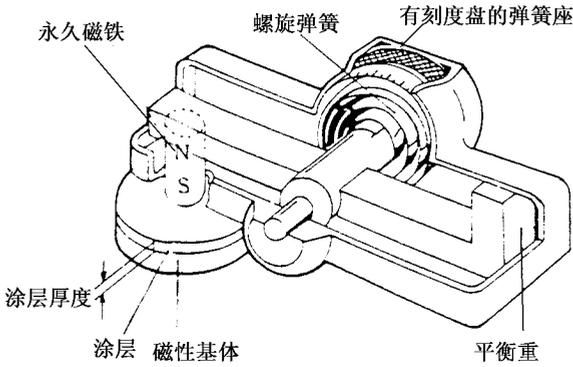


图 19-1-2 一种磁性吸力测厚仪的示意图

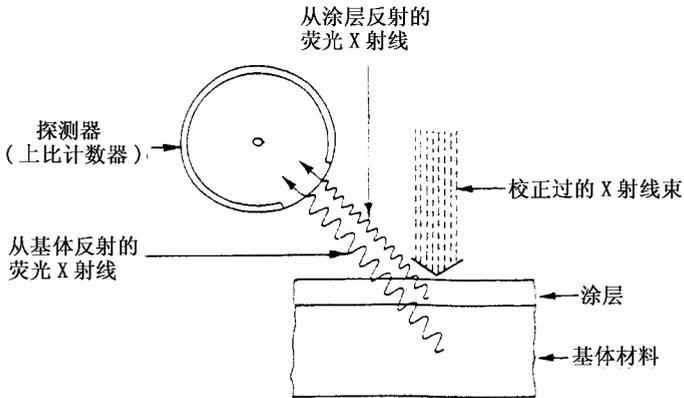


图 19-1-3 X 射线散射(荧光)测厚仪的基本原理示意图

二、覆层密度的测量技术

覆层的密度也是一个很重要的参数。它取决于材料的成分和物理结构。一般,它可以按下面的公式计算:

$$\rho_c = M_c / V_c$$

式中 ρ_c ——覆层密度;

M_c ——覆层质量;

V_c ——覆层体积。

对大多数覆层来说,密度的测量都因为它的质量和体积很小而存在着一些问题;再之覆层的不均匀性、表面粗糙度、空隙、裂纹以及凹槽等都可能致覆层厚度测量的误差。现在介绍一种浸泡或漂浮技术也即液态称重法。

这种方法是将试样放在两种流体中分别测出它们的名义质量,这时,其密度可按下式计算出来:

$$M_a = M_c - \rho_{L1} V_c$$

$$M_L = M_c - \rho_{L2} V_c$$

式中 M_a 和 M_L ——分别为在空气和液体中的质量;

ρ_{L1} 和 ρ_{L2} ——分别为两种流体的密度。

这种方法的测量精度为 0.02%。

图 19-1-4 表示了一种采用两种不同密度的不可混合的液体用浸泡或漂浮技术测量覆层密度的示意图。在容器中装有两种互不混合的液体,上面的液体是一种密度为 1770kg/m^3 的含氟的碳氢化合物,而下面的液体为含 0.2g/L 烷基硫化钠的蒸馏水。一个装有试样的小杯悬浮在下面一种密度更高的液体中并用一根绳子悬挂在上面液体中的浮体上。三个管子 A、B、C 形成一个等边三角形。试样的密度可用两个参考试样校正标准密度与试样密度的比值按下面的公式计算出来:

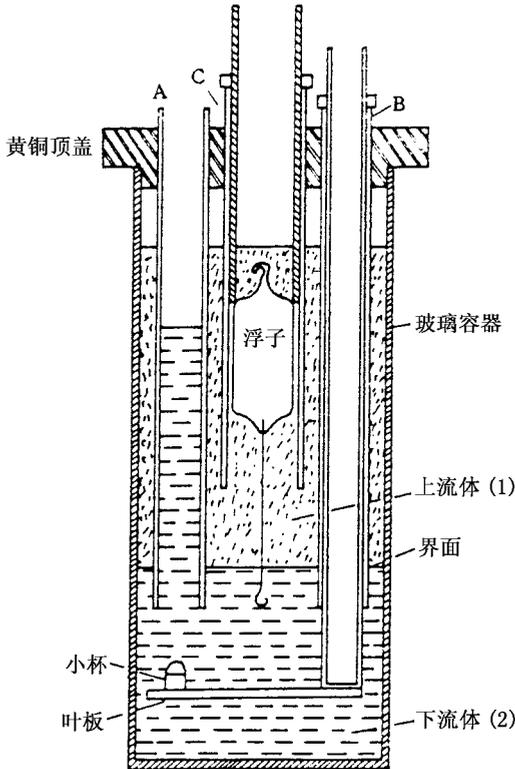


图 19-1-4 用两种不同密度的不可混合的液体和泡浮技术测量覆层密度的示意图

$$\frac{\rho_c}{\rho_s} = \left[\frac{M_s}{M_c} + \frac{\rho_s}{\rho_{LL}} \left(1 - \frac{M_s}{M_c} \right) - \left(\frac{\rho_s}{\rho_{LL}} - 1 \right) \frac{\Delta 1 \Delta M}{\Delta 2 M_c} \right]^{-1}$$

式中 ρ_c ——覆层密度；

M_c ——覆层质量；

ρ_s ——参考试样的密度；

M_s ——两个参考试样质量的绝对差值；

ρ_{LL} ——下面流体的密度；

ΔM ——两个参考试样质量的绝对差值；

$\Delta 1$ ——试样与最轻的参考试样之间停留位置的差值；

$\Delta 2$ ——参考试样之间停留位置的差值。

这种测量方法的优点是适宜于测定不规则形状的物体,对覆层厚度的不均匀性、表面粗糙度、孔隙、裂纹以及凹槽等都影响不大。它适用于重量为几个毫克或更重的可分离覆层试样的测定,大多用于电镀覆层。

三、覆层孔隙度的测量技术

涂敷覆层的工艺过程一般都包含有从气相到固相的相变过程并伴有很大的密度变化。因此,在覆层中形成空穴和空洞的不均匀的体积缺陷几乎是不可避免的。这些覆层中的空穴和空洞就形成了微观疏松。如果涂敷物质尺寸较大(几个毫米),如热喷涂、非电和电化学覆层,空洞的尺寸也会增大导致为气孔。这种孔洞可以是开放式,也可以是封闭式的。

测量孔隙度的技术可以分为直接观测以及间接方法。图 19-1-5 为覆层孔隙度测量技术的分类。直接观察技术可用于测定宏观和微观的孔隙(开放和封闭)。这里包括使用光学显微镜、扫描电镜、透射电镜以及 X 射线散射仪;间接方法包括使用水银孔隙仪、光学电容仪、孔洞腐蚀试验、电化学极化以及放射线照相法等。所有这些试验除了光学电容法外,通常都用于测定相当大的孔洞,例如在热喷涂以及电解过程中出现的 $1\mu\text{m}$ 级的孔洞。水银孔隙仪通常用来测量开放式的孔洞。这种技术是将试样埋在水银中而在系统中加压(200~1300MPa,与测量的体积有关),体积的变化可根据膨胀仪的毛细管中水银水平面的减小计算出来。覆层的空隙率要经校准才能求得。孔洞腐蚀试验是借助于产生可见的基体腐蚀产物而进行测定的。这种试验通常用于在金属基体上作覆层试验,可测定的孔洞尺寸大约为 1mm 或更大。它较多用于电器零件在铜合金、镍或银的基体上涂金的测量(具体可参见 ASTM 标准 B583-73)。

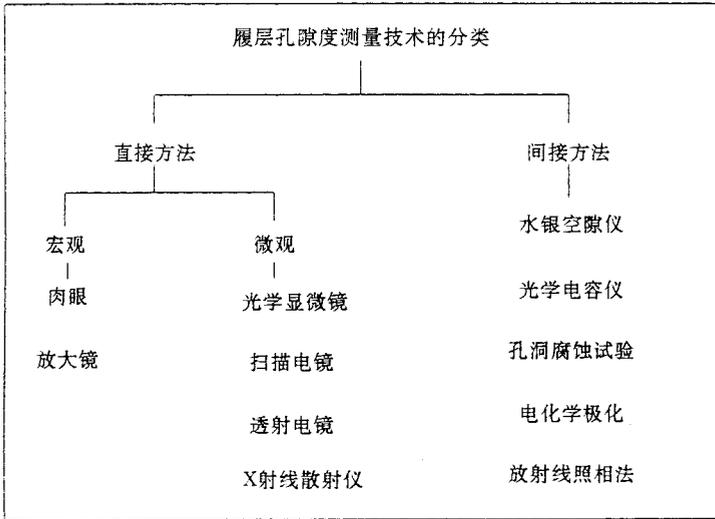


图 19-1-5 覆层孔隙度测量技术的分类

放射性照相技术可用来测定电镀层中开放和封闭式的孔洞。这种测定方法是一种无损检测方法,要求基体厚度不能太厚,且必须有专门的设备。

四、覆层电阻率的测量技术

对薄金属覆层的电阻率测量在电子工业中是相当重要的一种技术。它可以采用两点式或四点式的探头,其中后者更为广泛应用(图 19-1-6)。

两点式探头可直接用欧姆电阻仪或韦氏电桥仪来测量覆层的电阻 R 并导出其电阻率 ρ ,即

$$\rho = R \frac{wt}{l}$$

式中, w , t 和 l 分别为导条的宽度、厚度和长度。

两点法的优点是简单方便,但精确度较差。四点式探头通常将探头安排在一条直线上。其中外面两个探头测电流,中间两个探头测电压。其测量电路通常是一种克氏(kelwin)电桥。电流可借助于测量与探头相连的经过一个标准电阻而产生的压降进行精确地监控。四点探头技术的优点在于无需进一步处理即可测定,精确度较高,约为 0.5% 或更佳。

五、覆层表面粗糙度测定技术

用来测定表面粗糙度的仪器装置大致可分为两类:一类是接触型,仪器的触针直接

与表层接触 ;另一类是非接触型 例如一种数字式光学轮廓仪 ,可测定避免被触针划伤的软金属表面覆层。图 19-1-7 为用接触式的触针轮廓仪来测定镀银层的测量轨迹。通常采用的触针顶角为 90° ,顶部半径 $4 \sim 12\mu\text{m}$ 。

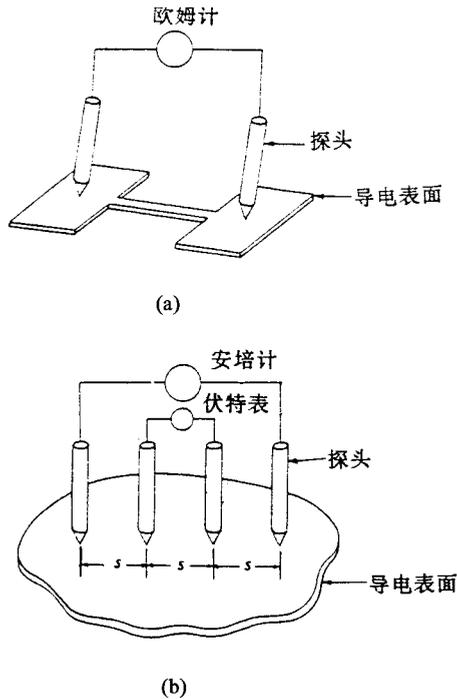
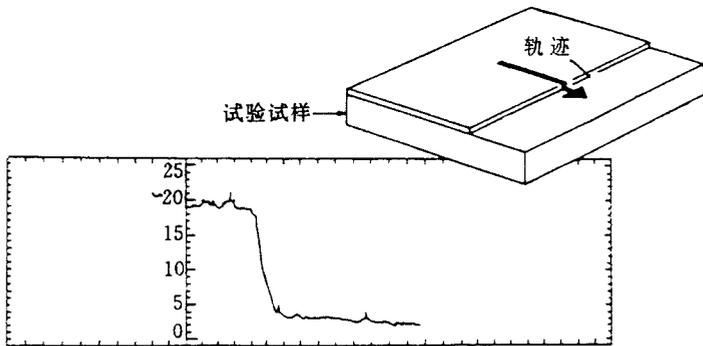


图 19-1-6 薄层电阻测量原理的示意图
(a)两点式探头 (b)四点式探头



垂直放大倍数 $\times 1000\ 000$
 最小刻度 2nm
 水平放大倍数 $\times 200$
 最小刻度 $25\mu\text{m}$
 测定为平均线之间涂层厚度 $\approx 30\text{nm}$

图 19-1-7 在玻璃基体上镀银层的测量轨迹

六、覆层硬度测量技术

硬度是衡量材料或覆层对塑性变形的抗力。在磨料磨损等条件下,硬度与抗磨损能力有较密切的依赖关系。硬度测量大致可分为三大类:静态压痕硬度、反弹或动态硬度以及擦伤硬度。静态压痕硬度试验广泛用于测定除聚合物以外各种材料的硬度;反弹或动态硬度使用并不普遍,擦伤硬度是最古老的硬度测定方法,它取决于一种固体能划伤另一种固体或被划伤的能力,它是最佳的半定量测量方法但也不普及。对聚合物(橡胶式塑料)的静态压痕试验需要使用一种专门的深度敏感仪器。

有好几种硬度测定和表示方法(布氏、洛氏、维氏、努氏硬度)(见表 19-1-2)。它们的差别不仅在于压头的形状(球、锥或菱形),而且在于施加的载荷范围。大载荷压痕大,适用于测定材料的整体硬度;小载荷(微观硬度)可以用来测定合金或覆层的个别成分的硬度,而超微硬度可成功地用来作极薄覆层的硬度测量,这样可以消除基体的影响。一般采用的压痕深度绝对不要超过涂厚的 10%~20%,克服这个困难的办法就是减小测量时的法向载荷。

表 19-1-2 常用的静态压痕硬度试验方法的比较

硬度试验类型	压头	压痕		载荷	测量方法	表面准备	应用	说明
		对角线直径	深度					
布氏硬度 HB	$\phi 2.5$ 或 10mm 的球	1~5mm	至 1mm	软材料 100kg, 铁基材料 3000kg	在显微镜 下测量压 痕深度, 查表读出 硬度值	测量区 需磨平	金属整体 硬度	应用小 载荷的球 损坏就小
洛氏硬度 HRA HRB HRC	120°角的金 刚石圆锥或 $\phi 1.59$ mm 球	0.1~ 1.5mm	25~ 350 μ m	主要用 60, 100,150kg, 最小为 10kg	直接从 显示屏读 出硬度值	对许多表 面无需专 门制备	硬材料的 整体硬度	可用于比 布氏硬度 试验更薄 的材料
洛氏 硬度 (薄层)	同上	0.1~ 0.7mm	10~ 100 μ m	主要用 15,30, 45kg,最 小为 3kg	同上	表面磨光	用于薄层 试样	压展尺寸 和载荷 比较小
维氏 硬度 HV	136°顶角 的正方形 锥体	10 μ m ~1mm	1~100 μ m	1~120 kg,最小 为 25g	用低倍显 微镜测量 压痕,查表 读出硬度值	表面光滑 干净	小至 1 μ m 的 薄层试样	对表面变 化比努氏 硬度要不 敏感些

硬度试验类型	压头	压痕		载荷	测量方法	表面准备	应用	说明
		对角线直径	深度					
努氏硬度 HK	纵向角为 172.5°和 130°角的 菱体锥体	10 μm ~ 1mm	0.3 ~ 30 μm	0.2 ~ 4kg , 最小为 1g	同上	同上	同上	用于脆性 材料或微 观成分的 实验室试验
白氏硬度 (Berkovich) 用于毫微 米级压痕 HB _e	在面和垂 直轴之间 的 65.3° 角的三角 形棱体	20nm ~ 1 μm	低至 20nm	低至 5mg	用电容传 感器现场 测定深度	同上	低于微米 级的表层	高度专用 设备

注 :试验中最小材料厚度通常为压痕深度的 5 ~ 10 倍。

一般的显微硬度计其最小施加载荷为 1g ,它可以产生的压痕深度为零点几个毫米 ,超过毫米级的覆层厚度约 10% ~ 20%。如果所需施加载荷为 5 ~ 100mg 级 ,这时其压痕尺寸已接近光学显微镜分辨率的极限 ,不可能在卸载以后再用光学显微镜来测量这么小的压痕。因此 ,或者这种压痕计要配有一台扫描电镜或者在扫描电镜内进行现场测量。现在已经有好几种仪器可以测量极薄层纳米级的覆层硬度 ,其测量深度约为 20nm。大多数这种仪器还能测量杨氏弹性模量。这种纳米级压痕硬度仪在测定薄层覆层硬度中已有极其广泛的应用。

图 19 - 1 - 8 表示了由纳诺 (Nano) 仪器制造公司生产的纳米级压痕硬度仪的原理示意图。该仪器可以监控在压痕过程中的载荷和压痕深度。压头的位置是靠一个电容位移仪来测定的。在加载的柱体顶部安放了一个线圈和磁铁的部件用来驱动对试样加压 ,施加在柱体上的力是靠改变线圈中的电流来控制的。加载的柱体悬挂在柔性弹簧上 ,其运动是靠装在加载柱体上的电容器的中央板周围的气流来缓冲的。

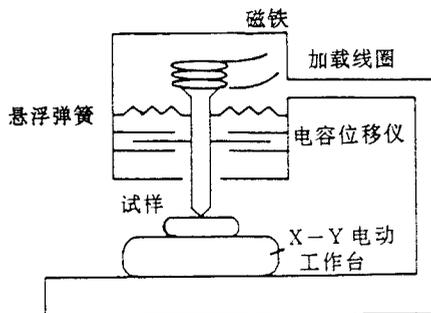


图 19 - 1 - 8 纳米级压痕硬度仪的原理示意图

电容测位仪一次可测出位移 $0.2 \sim 0.3\text{nm}$ 的变化,而该系统。力的分辨率大约为 $0.5\mu\text{N}$ ($50\mu\text{g}$)。测量时最小的压痕深度约 20nm 。装有深度传感仪的白氏(Berkvich)硬度计的硬度值 HBe 可以按下式计算出来:

$$\text{HBe} = 0.04083 \frac{W}{h^2}$$

式中, W 为载荷; h 为压痕深度。

有三种测量擦伤硬度的试验技术,即莫氏(Mohs)硬度、挫伤硬度和犁削硬度。锉刀擦伤试验是最早用来评定金属材料硬度的一种方法。标准的试验锉刀被热处理成 $67 \sim 70\text{HRC}$ 的硬度。这种试验的重现度较差,它主要用来评定高硬度范围钢的硬度。

犁削试验是用一个金刚石的触针在一定载荷下(一般 $10 \sim 250\text{mN}$)划过要测定的表面,其硬度是根据擦伤的宽度和深度来确定的。这是一种研究微观成分相对硬度的有效方法,但重现性较差,且精确度也不高。

有两种测定聚合物硬度的装置。一种是广泛采用的袖珍式的硬度计,其压头是平底形的,用一个弹簧将其控制在零位置,当压一个试样时,压头被推进壳体内,其运动可直接从读数读出。所有的硬度计都被校准成(软)~ 100 (硬)的随机的数字等级。根据载荷不同,已有好几种不同的硬度计并列入试验标准(参阅 ASTM D676, D314, D531, D2240)。

七、测量覆层残余应力的技术

几乎所有的覆层(不管用什么方法产生的或处理过的表层)都会发现有残余应力存在。残余应力的存在对材料的机械性能有重要影响。残余应力可以是压应力,也可以是拉应力。在少数情形下,界面的切应力可能会超过覆层与基体界面的结合强度并导致覆层开裂和脱层。然而,压应力一般是会增加覆层硬度的。

测量残余应力的技术主要是靠测量由于这些应力存在而影响的物体的物理性能而决定应力的大小。这些方法包括(变形/弯曲)法、X射线、电子和中子衍射法等。

(一)变形法

假定覆层涂在一个薄基体上处于一种应力状态时,基体的弯曲程度是可以度量的。拉应力将使基体弯曲并导致覆层表面成凹形,压应力则使覆层成凸起。基体的变形可以靠观察圆盘中心的位移或者采用一根细杆作为基体计算弯杆弯曲的曲率来决定,因为这个变形量与残余应力有密切关系。

在采用圆盘法时,圆盘中心的位移可用一台触针式轮廓仪来测定,也可用光学干涉镜来测定(见图 19-1-9)。此时,圆盘一般为玻璃、石英或硅晶体制成的厚度为 $5 \sim 250\mu\text{m}$ 的薄片。由于基体的限定的不平度,所以,这个覆层常常会在试验后从基板上脱

落,而其留下的轮廓可作为参考试样。变形的圆盘将会弯成一种抛物线形状。应力 σ 可以按下式计算:

$$\sigma = \frac{\delta}{\gamma} \frac{E_s}{3(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_c}$$

- 式中 δ ——弯曲挠度;
 γ ——圆盘半径;
 E_s ——基体的杨氏模量;
 ν_s ——基体的泊松比;
 t_s ——基体厚度;
 t_c ——覆层厚度。

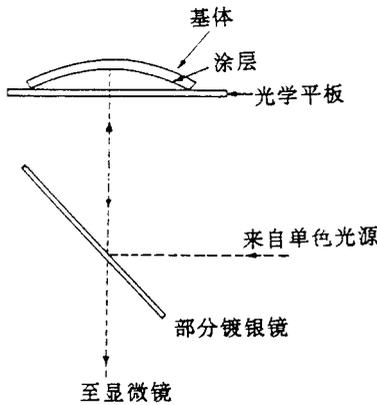


图 19-1-9 用光学干涉镜测量圆盘中心挠度的原理示意图

这个公式只有在挠度远小于基板厚度时才有效。还应当指出:凸起的表面实际上也不是像等式中假定的那样呈球形。

图 19-1-10 表示了用一台纳米级压痕计来测量弯杆挠度的示意图。

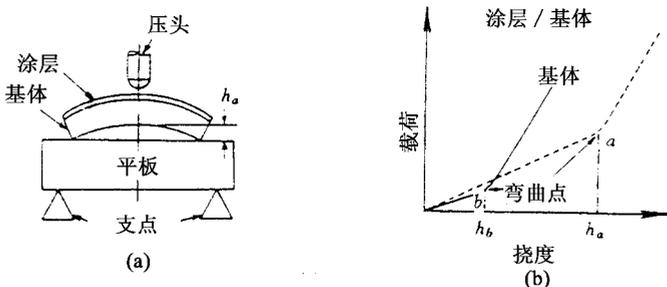


图 19-1-10 采用纳米级压痕计测量弯杆的挠度的示意图
 (a) 装置 (b) 载荷与挠度曲线

(二) X 射线、电子和中子衍射法

这些方法主要是用来测定晶格空间的变化而决定晶格的变形和应力。可测出局部产生的应力,而大多数其它的方法测的是宏观应力。在用 X 射线衍射法时,如果覆层晶体的尺寸小于 100nm 时,衍射线将会扩展,而电子衍射技术可以在晶体尺寸小于 10nm 条件下不受衍射线扩展的影响;中子衍射的应用补充和扩展了 X 射线衍射法的用途。由于中子的渗透深度更大,所以,这种方法能测定整体材料的宏观应力梯度,也能测定合成物以及多相合金的微观应力状态。

八、覆层结合强度的测量技术

结合强度实际上是指从一块基体上去除覆层时所需的应力。有很多测定覆层结合强度的技术,大致可以分为三大类:核方法、机械方法和其它方法(图 19-1-11)。对核方法来说,一个覆层的去除主要是覆层个别原子和基体之间结合的破裂,其宏观结合强度则可考虑为个别原子力的总和且和基体上的一个单原子对覆层总的吸附能 E_a 有关。测量吸附能的核方法是非常复杂的,应用也是很有限制的。

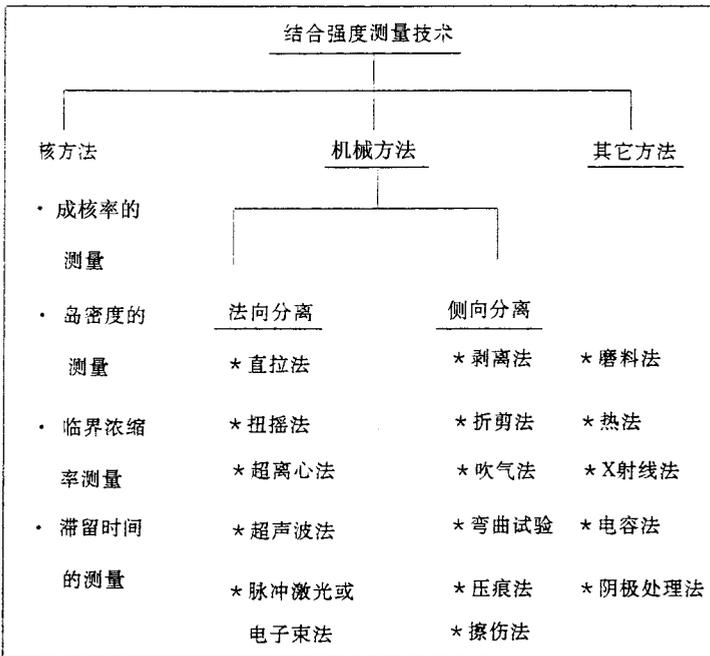


图 19-1-11 覆层与基体结合强度测量技术的分类

下面介绍几种测定结合强度的机械方法。

所有的机械方法都是应用一些手段使覆层从基体上分离。它们一般可分为两大类：

法向分离法和侧向分离法。

(一) 法向分离法(拉伸方法)

在所用的拉伸方法中,直接拉伸法、扭曲或颠倒法以及折叠剪切法都需采用某些胶粘剂或焊料以及专用装置来拉覆层。所以,这些试验取决于粘接的强度,而对超离心法、超声波法以及脉冲激光或电子束方法就不用胶粘剂或焊料了,然而却需要专门的设备。其中,超声波法和超离心法一般用于较厚的覆层($>100\mu\text{m}$)。

1. 直接拉伸法

图 19-1-12 表示了用直接拉伸法测量结合强度的示意图。其基本原理是要采用焊料或高强度胶粘剂将覆层与某种拉伸用的附件(如平头黄铜销)粘在一起,然后在一台拉伸试验机上法向拉伸该覆层。

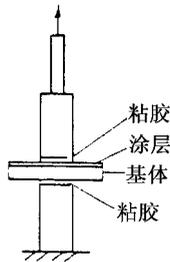


图 19-1-12 用直接拉伸法测量覆层结合强度的示意图

2. 超速离心法

用这种方法时,将试样作为一个转子,其轴以高速转动以产生所需的离心力(见图 19-1-13)。当到达一个临界速度时,覆层在离心力作用下脱离。这个转子是处于真空状态,依靠一个旋转磁场使轴转动,转子直径只有 2.5mm,转动角速度超过 80000rps。

这种方法适用于较厚的覆层。由于在高频下快速、反复运动,依靠覆层的惯性产生法向力使覆层剥离,其加速力是根据振动的频率与幅度以及覆层的质量和面积来测定的。莫斯(Moses)用此方法测量了在一个硬铝的圆柱上涂聚苯乙烯覆层的结合强度。采用的频率为 23.6MHz,测得的结合强度为 410kPa。

(二) 侧向分离法(剪切法)

用侧向分离方法时,施加一个侧向力使覆层从基体上分离出来。其中,剥离法一般用于结合强度较低的覆层。但由于其方法简便且快速,常用来作为否定较差覆层的依据。折叠-剪切法要使用粘接,所以也有像拉伸法一样的弱点。折叠法也用于结合强度较低的覆层(如聚合物覆层);弯曲试验、压缩试样压痕试验以及擦伤试验测定覆层结合强度时,还与其它的性能(如硬度和断裂韧性)有关系。所以它们大部分用来作定量或半定

量地测定薄、硬且较易粘结的覆层。图 19-1-14(a) 表示了一种最古老而广泛采用的方法,即粘结胶带拉伸法。用一段从胶带卷上撕下的胶带,紧贴在试验覆层表面。如果覆层基底结合强度小于覆层胶带之间的结合强度,那么,覆层就会被胶带剥离下来。例如,勃利斯克莱(Briskly)用了大约 $1 + 0.1 \text{ N/mm}$ 的拉力,可做测定大于 0.5 MPa 结合强度的覆层试验。这个方法比较简便而快速,一般用于测量油漆和气体喷涂的固体润滑剂覆层(例如塑料、二硫化钼以及石墨)的结合强度。

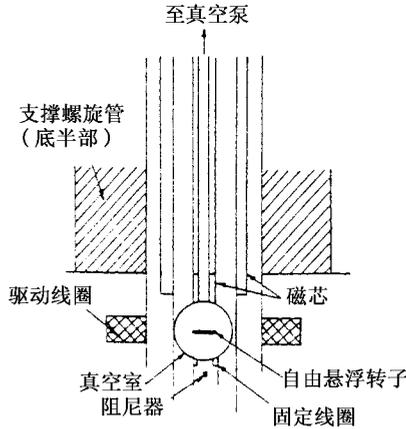


图 19-1-13 用超速离心法测量结合强度的示意图

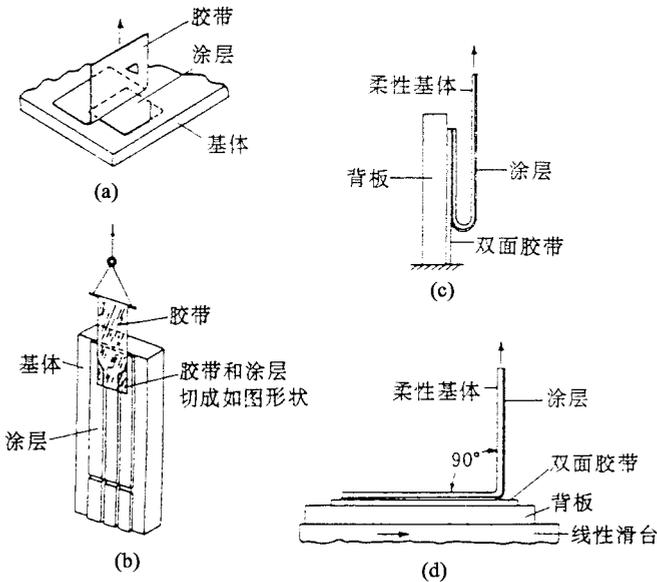


图 19-1-14 侧向剥离法的原理示意图

(a) 胶带法 (b) 改进型定量测定的胶带法 (c) 双面胶呈 180° 拉伸 (d) 双面胶 90° 拉伸。

图 19-1-14(b)描述了一种改进型的可定量测定覆层结合强度的胶带剥离法。将胶带贴于覆层表面且用括刀括平。胶带伸出一个风翼。在拉伸时,覆层与基体脱离,测量分离覆层所需的载荷,如果覆层的基体是柔性的材料(如厚 25~40/1 μm 粒子型磁带),覆层的基体可用一种双面胶带粘到一块光滑平板上,被涂的基体可从平板上呈 90°或 180°角度拉伸(图 19-1-14(c)(d)),可测量其分离覆层所需的载荷。

(三)压痕法

将有覆层的试样在不同载荷下施压。在低载时,覆层随着基体一起变形;然而,当载荷足够高时,就会出现一个横向裂纹并沿着覆层-基体的界面扩展,横向裂纹的长度随着压痕载荷增加而增加。观察覆层开裂的最小载荷(称为临界载荷)并用来度量覆层的结合强度(图 19-1-15)。压痕法可以用一种带有金刚石压头的洛氏硬度计或维氏硬度计来进行试验,对极其薄的覆层来说,可以采用纳米级的硬度计。

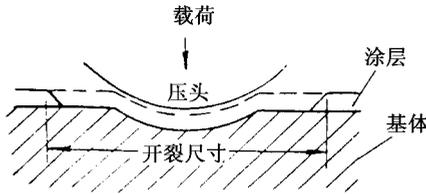


图 19-1-15 用压痕法测量覆层结合强度的示意图

应当指出:测定的临界载荷 $W_{\text{临}}$ 是覆层的硬度、断裂韧性以及结合强度的函数;压痕裂纹的长度与施加载荷以及覆层-基体界面的断裂韧性有关。

(四)擦伤法

利用指甲刀或小刀来擦刮表面可能是测定油漆或其它覆层粘结性能最古老的方法。现代新的方法是采用一个具有碳化钨或洛氏 C 型金刚石尖(半径 0.2mm 半球尖端的 120°圆锥体)的光滑的圆形铬钢触针来划过覆层表面,逐渐增加其法向载荷直至覆层完全分离。其最小的临界载荷用来作为测定结合强度的依据。其关系式可表达为

$$H = W_{\text{临}} / \pi a^2$$

$$\tau = H \tan \theta = W_{\text{临}} / \pi a R$$

式中 H ——基体硬度;
 $W_{\text{临}}$ ——临界法向载荷;
 a ——接触半径;
 R ——触针半径;
 τ ——结合强度。

由于临界载荷 $W_{\text{临}}$ 的测定是很困难的,现在已经采用一种音响漫射技术(Acoustic Emission)来测定临界载荷的数值。一旦触针滑动时垂直于滑动方向开始产生裂纹,音响漫射信号就增加,其频率范围大致在 $0 \sim 50\text{kHz}$ 。利用某些专门仪器(如瑞士制造的 Revetest 自动擦伤仪)不仅可以测定因覆层断裂而产生的音响漫射信号,同时能够测定其临界载荷,摩擦系数和摩擦力的数值,并用计算机自动记录其动态数据从而获得更加完善的信息。

其它方法是指用磨料抛光法、加热法、X 射线法、电容法以及阴极处理法等。这些方法大多要用专门的设备而且某些仅仅是定性评定。因此并不非常实用,在这里就不详细介绍了。

第三节 覆层使用性能的检测

一、覆层的摩擦磨损试验

目前,测定材料摩擦磨损性能的摩擦磨损试验机种类很多,这些仪器装置大多也可用来测定材料表面覆层的特性。不同种类的摩擦磨损试验机都是根据模拟实际工况的接触条件和载荷情况而专门设计的。所以,其结果也只适用于该表面覆层在相似工况条件下应用的情况。

一般的摩擦磨损试验机按接触类型可分为 12 大类。但常用的是销-盘式、环-块式或四球机等摩擦磨损试验机。此外,还可分为干摩擦与润滑状态的试验机,适用于不同磨损类型的试验机以及特殊条件下(高温、真空与腐蚀)的试验机。有一些是属于直接选用零部件作试验的台架试验机等。

图 19-1-16 表示了几种典型的磨料磨损试验装置。磨料磨损试验包括两体和三体两种磨损试验。在两体磨损中,磨料是可活动的,而在三体磨损中,磨料则界于物体中间。在这些试验中,有些是已经标准化了的(参见 ASTM G65 和 D673)。

图 19-1-17 表示了几种滚动接触疲劳试验机装置。这些试验机大多用来试验如抗磨轴承和齿轮等滚动接触条件下试验材料或覆层及润滑剂的性能的。图 19-1-18 表示了一种利用气流作固体颗粒冲蚀试验的装置。这种试验机借助于一个振动漏斗供给冲刷用的颗粒,然后混入气流,将已知一定数量的冲刷颗粒射向一个或多个试样表面。

用重量法来评定冲蚀磨损程度。

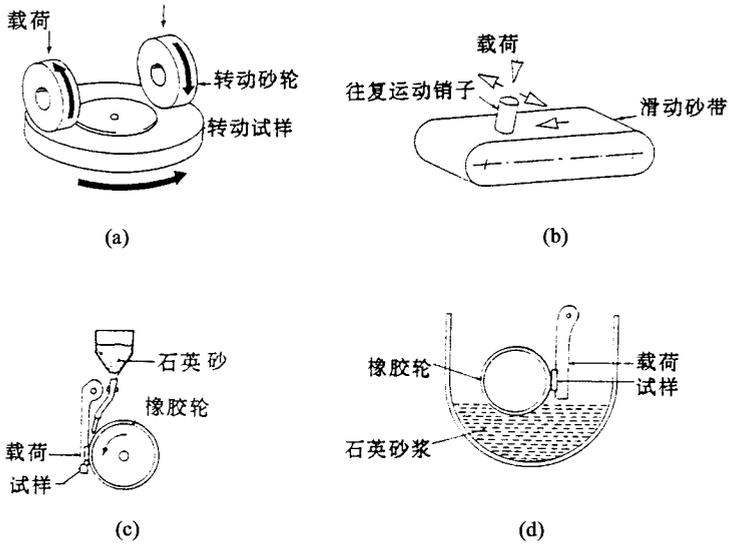


图 19-1-16 几种典型的磨料磨损试验装置示意图

(a) Taber 试验机 (b) 磨料带试验机 (c) 干砂试验机 (d) 湿砂试验机

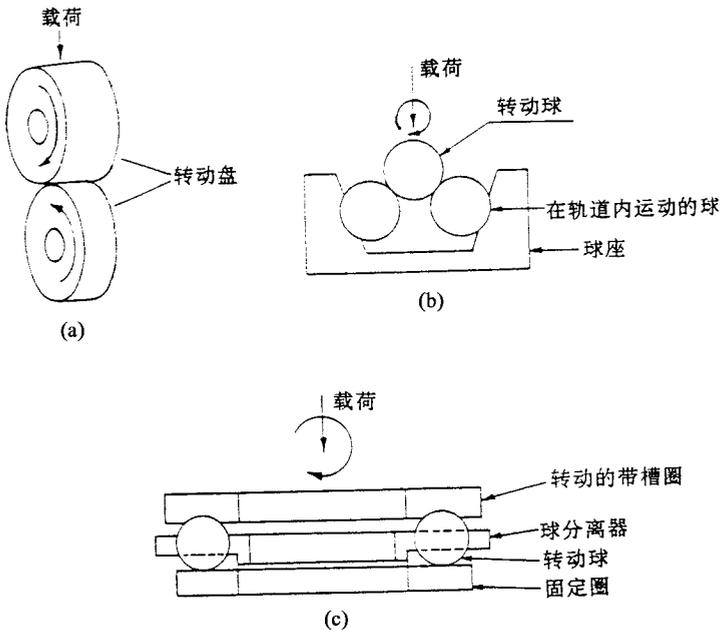


图 19-1-17 几种滚动接触疲劳试验装置的示意图

(a) 盘-盘 (b) 转动的四球型 (c) 球-板

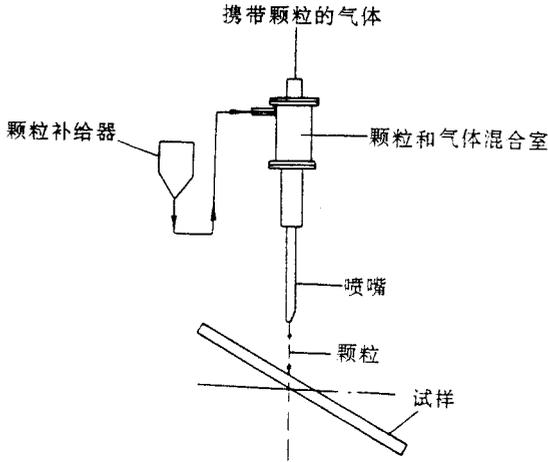


图 19-1-18 固体颗粒冲蚀试验装置示意图

表 19-1-3 列出了一些国内生产和常用的几种典型的摩擦磨损试验机。这些试验装置已大量用来测定材料或覆层表面的摩擦磨损特性并取得良好的效果。

表 19-1-3 国内生产的几种常用的摩擦磨损试验机

型号	类型	主要参数	国外类型	研制或生产单位
ML-10	销-盘式磨料磨损试验机	$P = 3, 6, 9, 12N$ $\omega = 60r/min$	X-4B (苏)	宣化材料试验机厂, 中国农机研究院
MLS-23	湿砂橡胶轮试验机 (磨料磨损)	$P_{max} = 200N$ 橡胶轮硬度 50, 60, 70 $\omega = 181, 240, 374, 498r/min$	Fargo (美)	宣化材料试验机厂, 中国农机研究院
MLSH-1	水田磨料磨损试验机	$v = 104, 127.1, 208, 293$ m/min	Stauffer (瑞士)	中国农机研究院
JSM	土壤磨料磨损试验机	$n = 48r/min$	BCXOM (苏)	中国农机研究院
MLD-10	冲击磨料磨损试验机	冲击功: $A_K = 0 \sim 10J/cm^2$ 冲击次数 $n = 50, 100, 150, 200$ 次/min 冲头重量 50, 100, 200N		沈阳重机厂, 宣化材料试验机厂
DM-1	动载磨料磨损试验机	载荷 $\delta = 2, 4, 6, 19N/mm^2$ $v = 1.5m/s$		清华大学

型号	类型	主要参数	国外类型	研制或生产单位
ZM - 1	冲蚀磨损试验机	$v = 4.4 \sim 37.5 \text{ m/s}$	AK - 1 (苏)	石家庄水泵研究所
MM - 200	摩擦磨损试验机	$P = 2000 \text{ N}$ $\omega_{\text{上}} = 180 \text{ 或 } 360 \text{ r/min}$ $\omega_{\text{下}} = 200 \text{ 或 } 400 \text{ r/min}$	Amsler	宣化材料试验机厂, 济南材料试验机厂
MHK - 500	环块摩擦磨损试验机	$P = 0 \sim 200 \text{ N}$ $\omega = 0 \sim 2000 \text{ r/min}$	Timken	济南材料试验机厂
	四球机	$\phi_{\text{球}} = 12.7 \text{ mm}$ $\omega = 60, 700, 1200, 1500, 1800, 3000 \text{ r/min}$	BIOK 壳牌(日)	济南材料试验机厂
MD - 240	摩擦材料试验机	$\omega = 480, 650, 900 \text{ r/min}$ 恒温控制 $100 \sim 350 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$	JISD 4411 (日)	武汉材保所, 武汉工学院, 宜昌材料试验机厂
玄武 三号	高温摩擦磨损 试验机	$P = 0 \sim 800 \text{ N}$ $\omega = 20 \sim 2000 \text{ } \text{r/min}$ $T = \text{室温} \sim 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$		兰州物理化学研究所
SH - 3	销 - 盘摩擦磨损试验机	$P = 0 \sim 400 \text{ N}$ $v = 0.5 \sim 4 \text{ m/s}$		哈尔滨工业大学

二、覆层摩擦磨损结果的定量测定

摩擦系数一般是根据摩擦力与施加的法向载荷的比值计算出来的。摩擦力是用应变仪(应变传感器)或位移仪(电容法或光学法)来测定的。在某些情况下,压电传感器(大多用于动态测量)也用来测量摩擦力的大小。上述的一些商业用的现代擦伤仪可自动提供擦伤过程中摩擦系数和摩擦力的动态数据。

通常对磨损结果的测量是:失重法、体积损失法、刻痕法或其它一些几何测量方法;另外,还有一些间接测量方法,例如,评定试样达到一定磨损量所需的时间或者引起严重磨损或使表面精度产生变化所需的载荷等。磨损表面的微观测量方法,如扫描电镜、透射电镜以及放射性衰减法等都是用来作微观测量的,一般应用较少。

在摩擦磨损试验中,对整体材料磨损量特别是磨料磨损条件下磨损量较大的情况,其测定方法大多采用磨损失重法(即重量磨损损失)或磨损体积损失法来表示。

另一种评定磨损损失的方法是磨损尺寸变化测定法。这里包括宏观尺寸测定法和微观尺寸测定法两种测定方法。前者是用普通的测微卡尺或螺旋测微仪,直接测出某部

位的磨损尺寸变化量。这里的关键在于前后多次测量位置的一致性,这就需要预先确定需测量的磨损部位,以保证磨损尺寸变化测量的准确性。某些情形下还可以通过投影仪或光干涉仪来测定磨损尺寸的精确变化。

微观测定法包括刻痕法及表面形貌测定法。刻痕法是用专门的金刚石压头在经受磨损的零件或试样表面上,预先刻上磨痕,最后测量出磨损前后刻痕尺寸的变化来确定其磨损量。这种方法的优点是在短期使用后即可确定不同部位磨损的变化,精确度较高。这种方法常用来测定渗硼气缸套、导轨覆层表面的磨损。国内试制的 WDA-2 型静态磨损测定仪,其测量精度绝对误差可达 $0.45\mu\text{m}$ 。当然,也可以用计算机来处理这些数据,并可画成三维的表面轮廓图形,计算出任意部位的尺寸及体积变化。

除此之外,还有一种磨屑分析法,即通过对磨屑的分析推算出磨损率。常用的方法有同位素法、铁谱法、光谱法和显微法等。同位素法目前大致分为三种,一是用放射性计数器测量转移的金属量;二是测量从零件或表面上磨下来的磨屑的放射性;三是测量表面因磨损而产生的放射性下降。这种方法最大的优点是灵敏度高,可测量极轻微的磨损。缺点是必须采取防护措施。近年来正在研究采用低能量放射性同位素,可在不保护条件下测量磨损。国内曾报导了利用放射性同位素研究喷油嘴精密件的磨损研究。这种方法也可适宜于表面覆层磨损量的测定。表 19-1-4 表示了几种磨损测量方法精确度的比较。

表 19-1-4 几种磨损测量方法精确度的比较

磨损测量方法	精确度
失重法	10 ~ 100 μg
放射性衰减法	$\approx 1\mu\text{g}$
触针式轮廓仪	25 ~ 50nm
显微硬度计	25 ~ 50nm
光学轮廓仪	0.5 ~ 2nm
扫描电镜	0.1nm
扫描、透射电镜	0.02 ~ 0.05nm

三、覆层表面耐蚀性及腐蚀程度的测定

覆层表面的耐蚀性同样取决于覆层材料的特性以及环境因素和腐蚀条件。它与摩擦学特性一样,也是一种与工况条件有关的系统特性。由于腐蚀条件及机理不同,选用

的覆层表面材料类型及工艺也不同。所以,覆层表面的耐蚀性也应指耐化学腐蚀或电化学腐蚀的特性,或者是指耐大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀、高温腐蚀以及其它特殊环境和工况条件下的腐蚀(熔盐、放射性辐照)以及有冲刷及磨损条件下的腐蚀的特性。

覆层表面的耐蚀性可以用现场腐蚀试验以及模拟条件或强化模拟条件下作腐蚀试验来进行评定。现场腐蚀试验可将覆层表面试样置于大气中长期曝晒,或在工程环境中挂片试验,或直接用有覆层的工件进行实际试验等;模拟试验则是在模拟主要的环境因素(如人工海水腐蚀、 H_2S 气氛腐蚀试验等)下对覆层表面进行腐蚀试验;强化模拟试验则是将某些腐蚀因素进行强化,这样可以在更短的时间内取得效果。例如采用潮湿箱、盐雾箱、人工气候箱等。它主要通过调整温度、湿度变化的幅度和频率;介质的浓度、pH值、淋洗频率及照射强度等因素而达到强化模拟试验的目的。由于一般进行腐蚀试验过程时间较长,所以,这种强化模拟试验方法常被采用。

覆层表面经腐蚀试验后要对其腐蚀程度进行检测。一般情况下,评定材料或覆层腐蚀程度的方法有以下几种。

(一)宏观测定法

这种方法是借助于观测腐蚀表面的腐蚀形态及腐蚀面积、产物颜色的变化来评定。它可以用目测或用图像分析仪来获得定量描述,如腐蚀面积所占的百分数、腐蚀点密度、腐蚀点平均大小等。颜色则可用色度计给出定量数值。另外,可以采用称重法,利用热天平来观察和记录重量随时间的变化。这里有减重(金属在介质中溶解)和增重(金属高温氧化形成氧化皮)两种情况。应该特别指出的是:在腐蚀试验中要区别开覆层表面与基体两种材料不同的腐蚀作用,避免混淆和误解。

此外,还可采用测定其腐蚀试验后厚度变化以及机械性能变化来评定。这时,可用各种无损测厚仪如超声仪、磁性仪、涡流仪等测定覆层的厚度变化。还可用电阻探针置于介质中,由探针的腐蚀电阻变化,间接地判定材料的腐蚀状况。对于某些晶界腐蚀和氢腐蚀,还可通过作弯曲、冲击、抗拉等机械性能试验观察腐蚀前后性能的变化来评定。

(二)微观表面的测试

这种方法主要是通过现代分析仪器如高性能的扫描电镜、透射电镜、俄歇能谱、红外分光光度计等来观察覆层表面的腐蚀特征和形貌,分析其成分及结构,以判定腐蚀机理和特征。这种方法大致用来研究覆层表面的腐蚀机理和作微观分析。关于这些仪器的特点和应用将在下一节中进一步说明。

(三)特殊的腐蚀性能试验和参数的测试

1. 电化学试验

一般采用两或三根电极,用来测量以下参数,例如:决定材料实际惰性的腐蚀电位;决定材料腐蚀速度的腐蚀电流密度;在一定试验条件下腐蚀电流与电位的关系从而探索其腐蚀机理;决定一对材料的腐蚀速度的两种不同材料的腐蚀电位。换句话说,在电化学试验中,可以利用恒电位法,测定腐蚀系统中金属电位随时间的变化规律;利用微参比电极测定微区电位分布绘出等电位图;利用用电位法测出材料的阳极极化曲线,通过极化曲线了解点蚀及缝隙腐蚀敏感性以及通过画出电位-pH值-电流密度图等方法来评定各种E-pH状态下合金覆层的腐蚀速度。这里很重要的是要测定该腐蚀系统的极化电阻。

2. 强化了的实际环境试验

(1) 盐雾试验

这种试验通常是采用一种合适尺寸的盐雾箱(2m^3 或更大),在箱子中由空气吸入5%NaCl溶液。一般试验时间为72h(参见ASTMB117—73)。这种试验常用于试验锌的覆层。对气体透平发动机零件的腐蚀试验,通常采用由空气吸入 Na_2SO_4 和NaCl的溶液。

(2) 海水试验

在试验时可将试样部分或全部浸入天然或人造海水中浸泡半夫到几个月,然后观察其结果(参见ASTM D/141—52)。这种试验通常用于海军装备。

(3) 腐蚀气体试验

在这种试验中,试样被暴露在一种强化了腐蚀气体环境中。这种腐蚀气体可以含少量 Cl_2 、 NO_2 、 H_2S 和 SO_2 (例如空气中含有5ppb^①的 Cl_2 、500ppb的 NO_2 、35ppb的 H_2S 和275ppb的 SO_2 相对湿度为70%,温度为25℃)。暴置的时间可由几个小时到几天就足够了。

(4) 温度/湿度试验

将试样暴置在高温或高湿度条件下进行试验。而后可用各种宏观或微观方法进行测定,也可同标准试样进行比较,以观察材料和覆层的腐蚀结果。

^① ppb——十亿分之几,即 10^{-9} ——编者注

第二章 表面分析技术

第一节 表面分析技术的内容和分类

在工程应用上,表面分析是指对物理表面和覆层的表面形貌、晶体结构、化学组成和原子状态等进行全面的分析。通过这些分析,可以帮助我们去揭露表面失效的原因,并为研究各种失效机制提供最直观的实验依据。

表面分析仪器可分为两大类。一类是通过放大成像以观察表面形貌和结构为主的仪器,统称为显微镜;另一类是通过表面各种发射谱以分析表面成分为主的仪器,统称为分析谱仪。

随着现代科学技术的进步,显微镜的类型和用途在不断更新和发展。但是,不管哪种类型的显微镜,其工作原理都是相同的。即采用某种微照明源或激发源,以一定方式照射到被观察的试样上,从而产生各种物理效应,再把各种物理效应所伴随发生的信息进行处理,放大成像,然后由人眼进行观察或照相记录。

在表面观察的显微镜中,常用的照明源或激发源有:光束、电子束、离子束、声束和电场等5种,相应的显微镜称为:光学显微镜、电子显微镜、离子显微镜、声学显微镜和场发射显微镜等五大类。

表面成分分析的原理是利用各种微探针激发源同物质表面原子发生相互作用,然后根据从试样表面所发出各种信息(二次束)的类型、强度、空间分布和能量分布等进行分析处理,从而获得有关各种表面状态的信息和资料。目前,能从试样表面产生各种信息

的基本激发源有：电子、离子、光子、中子、热、电场、磁场和声波等 8 种；可供检测的粒子信息有：电子、离子、中子和光子等 4 种，由此产生不同的组合相应可有 $8 \times 4 = 32$ 种基本分析方法。如果再加上派生的分析技术，共有 100 多种。在这些仪器中，显微镜是一种多功能的仪器，它可以配备适当的谱仪，从而能同时进行形貌分析、成分分析和结晶学分析。除了这些方法以外，近代发展起来的核物理分析技术也是当前进行表面分析的重要补充手段。核物理分析技术是利用核反应所伴随的各种物理现象来研究物质结构的一种分析技术。例如，穆斯堡尔谱技术（MOSS 法）、正电子湮灭技术（PAT 法）和放射性同位素示踪技术等已经用来观察有关表层的物理化学变化、表面相变和表面物质迁移等现象。这些对于研究覆层表面在摩擦磨损和腐蚀过程中的物理本质都是非常重要的。表 19-2-1 列出了在磨损和腐蚀研究工作中，一些常用的分析仪器和它们的应用范围。

表 19-2-1 常用的表面分析仪器及使用范围

分析仪器种类		形貌分析		成分分析		晶体结构分析	
		分辨率	最高放大倍数	分析技术	分析深度	分析技术	选区尺寸
显 微 镜 类	光学显微镜 (OM)	0.2 μ m	2000	—	—	—	—
	扫描电镜 (SEM)	80nm	2×10^5	X 射线波谱分析 (WDX) 能谱分析 (EDX) 荧光分析 (XFS)	1 ~ 10 μ m	电子通道花样技术 (ECP) 反射电子衍射技术 (RED) 电子背射花样技术 (EBCP) X 射线柯塞尔花样技术 (XKP)	1 ~ 2 μ m 1 μ m 1 μ m > 2 μ m
	透射电镜 (TEM) 和扫描透射电镜 (STEM)	20 ~ 30nm 300nm	10^6	能谱分析 (EDX)	1 ~ 10 μ m	选区衍射 μ 衍射 $\mu\mu$ 衍射	10 μ m 5 μ m 1 μ m
	离子显微镜 (IM)	几十微米	1000	二次离子质谱分析 (SIMS) 离子散射谱分析 (ISS)	100nm 一个原子层	—	—
	场离子显微镜 (FIM)	30nm	5×10^5	原子探针 (AP)	一个原子层	—	—
	电子探针	—	—	X 波谱	1 ~ 10 μ m	—	—

分析仪器种类		形貌分析		成分分析		晶体结构分析	
		分辨率	最高放大倍数	分析技术	分析深度	分析技术	选区尺寸
分 析 仪 器 类	(EPMA)		(WDX) 能谱 (EDX)				
	俄歇电子 能谱分析 (AES)	—	—	—	100nm	低能电子衍射 技术(LEED) 反射式高能电 子衍射技术 (CRHEED)	1 μ m
	卢瑟福背 射谱分析 (RBS)	—	—	—	5 μ m	—	—
	粒子(或质子) 激发X射线 发射谱分析 (PLXE)	—	—	—	5 μ m	—	—
	光电子能谱 化学分析技术 (ESCA)	—	—	—	50~1000nm	—	—
	激光拉曼 谱分析 (LRS)	—	—	—	1 μ m	—	—

第二节 表面分析技术试样的制备和辅助图像分析

在上述各类分析仪器中,只有扫描电镜可以直接观察任意形状原始表面,其它类型的显微镜都需采用特殊制备的样品及处理技术。在需要观察表面的金相组织以及微粒样品时,扫描电镜的样品也需经过腐蚀或其它处理。此外,对于任何试样,特别是一些实物断口,在显微观察前必须先对其表面的油污进行清洗。最常用的去油污清洗液是一些有机溶剂,如丙酮、三氯甲烷、甲苯、二甲苯、乙醚和石油醚等。经过多次清洗,最后再

用酒精清洗,然后用电风吹干。为了提高复型样品中浮雕成像的衬度,显露组织中精细结构,可以采用一种“复型投影技术”。这种技术的要点是:用原子序数较高的、散射能力较大的金属(如 Au, Mn, Cr 和 Ti 等)作为蒸发源,采用真空蒸发方法,把这些金属以一定倾斜角喷镀在复膜上(见图 19-2-1)。

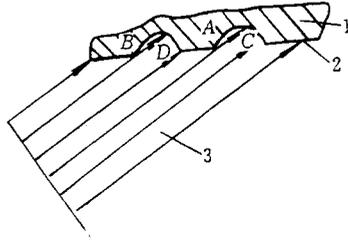


图 19-2-1 复型投影方法的示意图

1—复型;2—加深层金属;3—蒸发金属分子束;

A, B—受挡侧;C, D—正面

为了在透射电镜中直接观察材料的组织结构,近 20 年来发展了直接观察的薄膜技术。为了制备 $0.1 \sim 20\mu\text{m}$ 的薄膜,首先要从大块材料上切取薄片,然后用化学或物理方法进行减薄。为了保护原始的实际表面,有时要求先用丙烯酸树脂保护,制成薄膜后再用丙酮把它溶掉。

为了在显微镜中能对微粒样品中每个孤立微粒进行微观形态分析,需要把这些微粒集团分散开并固定在试样台上。根据微粒的统计尺寸分布,可以采用不同的分散和固定方法。这里包括机械分散法以及把样品混入到酒精、乙醚、丙酮或火棉胶中来实现。对需研究表层在润滑条件磨屑的形态,可以采用一种铁谱(Ferrography)分析技术,利用铁磁微粒的磁场效应来进行分离和观察。

在大多数情形下,显微组织的形貌观察是定性的,但需要定量测定的项目很多,例如晶粒尺寸、晶界长度、第二相和脱落相的大小、形状和间距、磨屑的形状和尺寸等。过去,对组织的统计定量方法是通过人工来完成的,近些年来已经发展了一种自动图像分析仪。其实质就是把扫描技术和电子计算机、电视以及显微镜系统相结合而构成的一种显微图像定量分析装置,从而可以对获得的图像中各个不同特征量如长度、周长、质点数、面积、体积和形状等进行计算和分类,获得大量的准确数据,大大节约了人力和时间。

第三节 表面成分和原子状态分析

表面成分及其原子状态分析是指对表面物质进行原子组分、杂质探测、原子价状态、结合状态和原子能带结构等进行分析。如果样品中被分析的体积是 $1\mu\text{m}^3$ 的数量级(相应质量为 10^{-12}g 的数量级)则这种分析称为显微分析。为了实现微区分析,通常采用一定能量的一次束作为微探针去激发固体样品,结果产生反映样品表面特性的二次束,然后对二次束进行能谱分析和质谱分析,从而获得有关表面的元素组成、分子组成、原子价状态等资料。

一、表面深层(1~10 μm)的元素分析

在表面失效分析中,往往要求了解表面下1~10 μm 深度的物质变化。根据入射电子与物质的相互作用,试样被高能电子所激发出特殊X射线的信息深度大约是 $1\mu\text{m}$ 的数量级,这种分析技术称为电子探针显微分析技术(EPMA)。目前有两种方法:即波谱分析法(WDX)和能谱分析法(EDX)。一般说,EDX法适用于做原子序数大于11以上元素的快速定量分析,而超轻元素($Z < 11$)则用WDX法进行。对于粗糙表面试样,则通常采用EDX法,因为试样的高低位置对这种分析法的定量结果影响较小。

应用WDX和EDX两种谱仪,均可以对试样进行点分析、线分析和面分析,相应获得的数据资料可以画出某元素在选项的直线上分布的浓度—距离曲线以及元素的分布图,并可用不同颜色的彩色图像来显示。图19-2-2为X射线能谱(EDX)和波谱(WDX)的示意图。

二、几个原子表层的元互分析

测定固体材料表面最外一个原子层的化学特性是很重要的,例如,在有关腐蚀和晶界脆性分析中,往往要知道单个或几个原子层厚度(几十~几百纳米)的化学组成,这就需要采用扫描俄歇谱仪(SAM)来进行分析。

扫描俄歇谱仪是一种极表面(几个原子层)的微区(直径约为2~5 μm)的表面成分分析仪器。它是利用微电子束照射区域内产生特征俄歇电子作为分析信息,分析深度为50~100nm。相应这种分析技术称为俄歇能谱分析技术(AES)。由于俄歇跃迁至少需要具

备二个能级和三个电子,因此AES技术不能用于测定氢和氦。

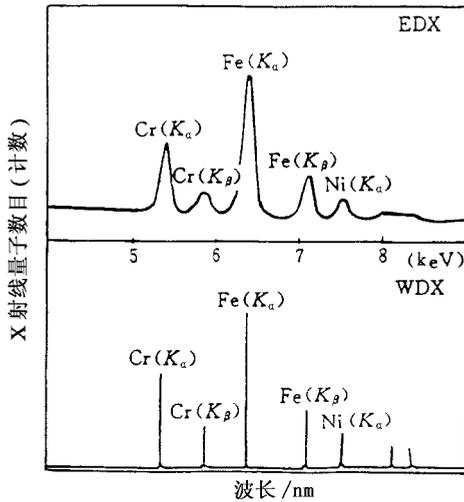


图 19-2-2 X射线能谱(EDX)和波谱(WDX)测定结果的示意图

类似于EPMA,AES也能对表面进行点分析(俄歇谱)和线分析(浓度—距离曲线)以及面分析(俄歇像);此外,还能进行多点分析和薄膜分析(元素浓度—深度剖面图)等。

根据对俄歇信号的处理方法不同,可以显示出两种不同模式的俄歇谱直接型和微分型(图19-2-3)。前者便于进行元素的定量分析;后者因对元素的鉴别灵敏度高常用作成分的定性分析。

三、对1000nm微区内成分变化的分析

对这种分析,采用一种称为电子能量损失谱分析(EELS)。它是利用入射电子于物质相互作用后产生背向散射现象,测定试样上方损失电子的数目并按能量把它展开而获得一系列能峰,称为电子能量损失谱,应用这种特种能谱进行成分分析,获得有关化学状态的信息。

EELS技术适用于在表面吸附,半导体的表面状态,薄膜分析以及估价离子注入深度等应用。

四、几个原子表层的全元素和同位素分析

上述表面分析的缺点是不能分析氢和氦元素,但在表面腐蚀和高能材料研究中,氢的作用往往是造成表面失效和材料断裂的主要原因。为了研究氢在材料中的作用,分析

氢元素的分布,最好采用二次离子质谱仪。它是目前唯一能进行全元素分析的表面分析仪器。其分析深度 AES 相同,也是 1nm (即 10\AA)。极适合于对表面几个原子层的元素分析。这种分析技术称为二次离子质谱分析技术(SLMS)。

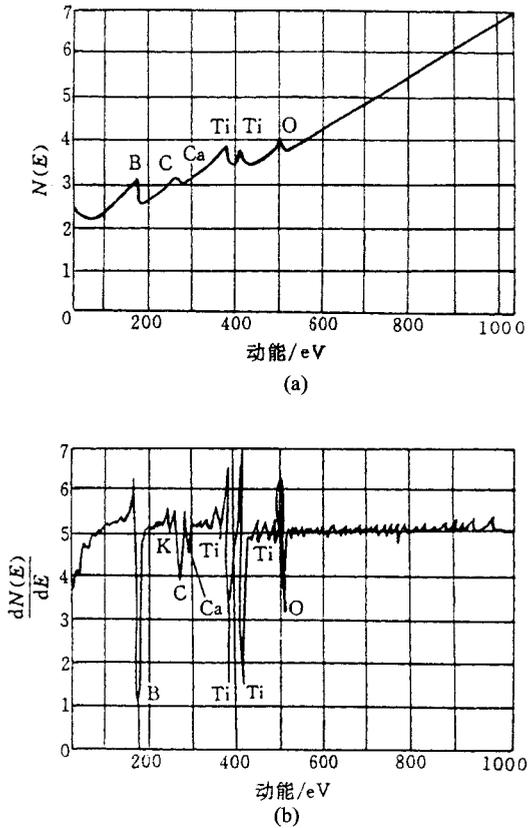


图 19-2-3 从谱仪获得的俄歇谱

(a)直接型 (b)微分型

SLMS 的分析原理与 EPMA 相似,只不过把电子束换成离子束,把被分析的信号从 X 射线换成二次离子,以及所获得的数据不是能谱而是质谱而已。如果同时用负离子和正离子轰击试样,也可以从绝缘体的表面获得二次离子质谱,因此,SLMS 对分析表面的微量物质迁移、氧化、腐蚀和扩散等方面十分有用。典型的二次离子质谱如图 19-2-4 所示。从图可以看出:在研磨过程中有微量 Pt 转移到 Si 表面上了。

由于质谱的强度强烈地受基体效应的影响,因此,定量测量结果误差较大,其相对误差大约在 20% 左右。

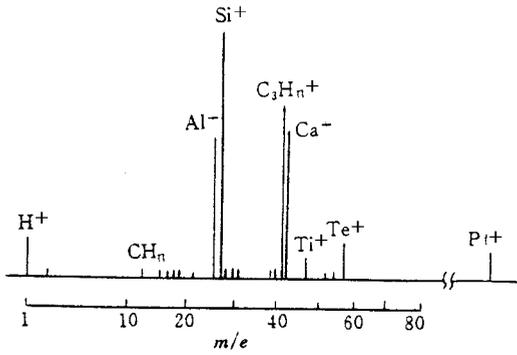


图 19-2-4 从 Si 表面(用来对金属 Pt 进行精加工)所得到的二次离子质谱

五、最外表面单原子层的痕量元素分析

这种分析技术称为离子散射能谱法 (ISS)。由于它只考虑一次散射,所以它带回来的信息是反映最外表一层的原子性质。从离子散射能谱仪所获得的信息资料是离子散射谱和原子浓度—深度剖面图。典型的离子散射谱如图 19-2-3 所示。ISS 法具有深度分辨率高,可分析 $Z \geq 3$ 以上元素以及同位素比测量。它与前面所述的表面微观分析不同,属宏观分析,分析区域通常为 $100\mu m$ 。一般定量分析的相对误差不太于 20%。

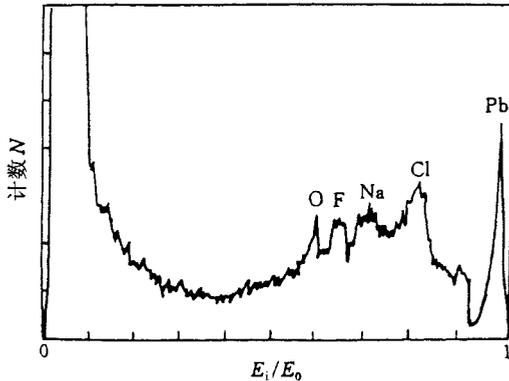


图 19-2-5 从铅板上获得的离子散射谱(用 1.5keV 的 He^+ 离子轰击)

六、对轻基体中重杂质元素的分析

这种分析技术称为卢瑟福背散射谱分析技术 (RBS)。它和 ISS 不同,而是利用高能离子束(几百万电子伏)和物质中原子核相互作用所发回的信息进行成分分析。这种分

析技术是以核技术为基础发展起来的。随着小型离子加速器的普及和发展,它已成为目前一种常用的表面分析方法。它适用于分析 $2\mu\text{m}$ 以内的表层分析。

RBS 分析技术的主要优点是可从一次实验获得的信息即可了解元素的深度分布(一般为 $1\mu\text{m}$ 左右),而且可以独立定量。它具有分析速度快(一般 20min);不需溅射剥离即可进行深度分布分析;无需标样即可给出杂质含量和化合物成分的化学配比。对于离子注入工艺研究来说,RBS 是一种最合适的分析方法,同一台仪器既可用于离子注入工艺,又可用于 RBS 分析。它的局限性是只适合于对轻基质中重杂质元素的分析,如果要对重基质中轻杂质元素($2 \leq Z$)进行分析,则应配合核反应分析技术来解决。

因此,RBS 和核反应技术适用于研究离子轰击、离子注入、离子溅射等表面现象及其组成,以及在薄膜制备中各种薄膜增长、真空沉积、溅射机制、纯度、痕量沿长以及各种杂质在高温下的迁移行为等。

七、表面成分和原子密度的分析

这种技术称为质子激发 X 射线荧光分析技术(PIXE)。它利用小型加速器产生高速运动的质子(1~几个 MeV)轰击被分析物质。与 EPMA 分析技术相比,就特征 X 射线谱分析而言,其分析原理有点类似,只不过使物质中原子发生内层电离的原因是质子,而不是电子。由于质子很难受物质偏析,贯穿深度很小,故在产生同样特征 X 射线强度条件下,其峰背比电子激发高几个数量级。其特点是:它可以在大气下对薄样品、厚样品,大样品和液体样品进行成分分析;分析灵敏度高;可进行表层几千~几万纳米厚度内杂质浓度变化的测定。这种分析技术的局限性是只能分析 $Z > 13$ 的元素,定量分析的相对误差大约在 10%~30%之间。

八、表面化学状态分析

表面化学状态分析主要是指:分析原子间化学的结合的状态,电子束缚能,电荷分布和电子状态等,这些资料对研究表面化学反应,表面吸附和催化,以及表面的氧化和腐蚀等都是十分重要的。这种分析技术称为光电子能谱化学分析技术(ESCA)。

ESCA 的分析原理是依据光电效应现象,当用单色光(能量 $h\nu$)照射气体分子或晶体固体表面时,把固体表面中电子打出。由于光电子的动能和各级电子的结合能有关,因此,应用光电子能谱法进行表面的化学状态分析最为有效。它比其它表面分析技术更易取得定量的化学分析结果。其表面分析深度取决于光电子在试样中的平均自由程。对于金属为 5~200nm,氧化物为 200~400nm,有机聚合物为 400~1000nm 左右。这种分

析属于宏观分析,所得分析结果在 3mm^2 面积上的平均值。

九、表面分子状态的分析

激光拉曼谱分析是 1978 年发展起来的研究分子结构的重要方法,也可用来分析化合物的成分,称为激光拉曼谱分析技术(LRM)。利用激光从试样表面产生拉曼谱进行分子结构分析的仪器,成为激光拉曼探针分析仪。它类似于 EPMA,LRM 也能做点分析、线分析、面分析,其特点是在 EPMA 中,被分析的组分是元素;而在 LRM 中,被分析的组分是分子结构。典型的激光拉曼谱如图 19-2-6 所示。图中横坐标代表光波的频率;纵坐标代表并合散射光的强度。由于不同化合物具有不同的拉曼谱,因此,对其拉曼谱进行定性的分析方法十分简单。表 19-1-6 对各种表面分析技术性能和适用范围作了综合比较。由此可见,没有一种单一的技术能够获得某种表面问题所必须的全部信息,而往往要用两种或多种技术才能对所研究系统有较深入的了解。目前有一种趋势是把多种表面分析技术结合在一起,发展成一种多功能的表面分析系统,现已设计出来的综合系统大致有以下几类:

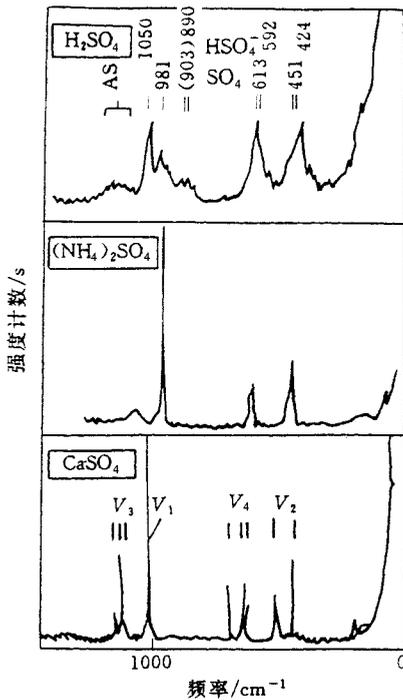


图 19-2-6 从硫化物颗粒所获得的激光拉曼谱

表 19-1-1-6 表面分析技术性能比较

	EPMA	AES	EELS	SIMS	ISS	ESCA	LRM	RBS	PIXE
激发源	电子	电子	电子	离子	离子	光子(X射线)	光子(激光)	离子	离子
分析信息	X射线	俄歇电子	损失电子	二次离子	散射离子	光电子	拉曼散射光子	散射离子	X射线
特长	重元素分析	轻元素分析	以微区(50~100nm)中元素分析	全元素分析 同位素分析	最外原子层 元素分析	化学状态分析	分子结构分析	在轻基体中 重元素分析	表面原子密度 和成分分析
分析元素范围	$Z \geq 11$ (EDS) Na~U $Z \geq 5$ (WDS) B~U	Li(3)~U(92)	Li(3)~U(92)	H(1)~U(92)	Li(3)~U(92)	Be(4)~U(92)	—	—	$Z \geq 12$
选区尺寸	1 μ m	0.1~1 μ m	50~200nm	1 μ m	①	②	1 μ m	几十 μ m	几 μ m
深度分辨率	1 μ m	100nm	60~200nm	100nm	1个原子层	50~1000nm (金属)	1 μ m	5 μ m	—
检测极限	750ppm(EDS) 100ppm(WDS)	0.1%	0.3%~0.5%	1ppm	100ppm~0.1%	—	1%	—	1~10ppm
定量分析方法	ZAF	灵敏度因子	灵敏度因子	灵敏度因子	工作曲线法	—	正在发展	独立定量	ZAF
相对误差	1%~5%	10%	20%	20%	20%	—	—	—	10%~30%

①宏观表面分析技术,分析区域为100 μ m;

②宏观表面分析技术,分析区域为1~3mm。

- (1) AES + SEM + EDX ;
- (2) XPS + AES + SLMS + ISS ;
- (3) AES + SLMS + ISS + EELS + XPS ;
- (4) SEM + EDX + WDX + SLMS。

由于在实际应用中并不要求采用全部表面分析技术,因此,不能以为仪器包含的分析系统愈多愈好,而应根据不同的应用目的,采用最有效的综合分析系统。作为近代的表面微探针分析技术,主要应向高精度和高灵敏度方向发展,并在控制操作和数据处理上实现自动化和电子计算机化,从而更加简便和实用。

第四节 表面微区晶体结构分析技术

表面微区晶体结构分析技术在表面科学和表面工程中占很重要的地位。如果缺少表面晶体缺陷的知识,许多表面问题将无法处理。此外,表面的一些性能也同点阵结构(晶体结构)和点阵缺陷(晶体缺陷)密切相关。因此,表面晶体结构分析是表面分析的一个重要组成部分。

晶体结构分析方法的基本原理是利用高能入射束(如X射线、电子和中子等)和晶体点阵(或晶格)相互作用所伴随发生的物理效应进行分析。当一束聚焦的电子束沿一定方向入射到晶体物质内时,由于它受到晶体物质中的晶格位场和原子库仑场的相互作用,其入射方向会发生改变,这种现象称为散射。入射电子经过多次散射后,如果其累计总的散射角大于 90° ,则这些电子将返回表面并从表面逸出。这种返回表面逸出的电子,称为背向散射电子,它主要由卢瑟福散射和声子散射这两部分散射电子所组成,并带回来有关晶体结构的信息。卢瑟福散射是电子衍射及其成像原理的物理基础,而声子散射是电子通道效应及其成像的物理基础。这样,我们可以利用电子衍射效应,电子通道效应和电子的背向散射效应来进行晶体结构分析。目前,适用于厚块试样表面进行结构分析的有以下几种技术:即,低能电子衍射技术(LEED)、反射式高能电子衍射技术(RHEED)、反射电子衍射技术(RED)、电子通道花样技术(E-CP)、电子背散射衍射花样技术(EBSP)和X射线柯塞尔花样技术(XKP)等。其中,SAD和CBD均属于透射电子衍射技术,其应用受试样厚度的限制,其它技术均可用于厚块试样。由于各种技术分析深度和选区尺寸都不相同,因此,应根据不同的应用目的采用不同的技术。

由于 X 射线和中子的穿透能力强,且属于中性的高能粒子,不能用于电磁场来聚焦,一般分析区域的尺寸为宏观尺寸(即 mm 数量级),故这类方法属于宏观的晶体结构分析技术,与此相反,电子衍射方法是属于一种微观的表面晶体结构分析。在许多研究工作中,往往要求知道微观和宏观的测量结果,并经过对照比较后才能对所分析的问题作出完整的鉴定。在这种情况下,这三类衍射技术的分析结果可以彼此互相补充。

第五节 核物理分析技术

一、表面微观结构的物理和化学变化分析技术

在原子核反应的各种现象中,如果放射源的核由激发态回复到基态时放射出 γ 射线又被另一个同类核所吸收,而发生从基态向激发态跃迁的相反过程,这种现象称为核的共振吸收。对于一些原子(核或同位素如 ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb 等),在一定条件下其原子核对 γ 射线可以发生无反冲的共振吸收和共振散射,这种现象称为穆斯堡尔效应。根据多普勒速度可记录共振吸收的强度,则可以获得一系列核共振吸收谱,称为穆斯堡尔谱。对穆斯堡尔谱进行分析,就可获得有关核和周围电子较弱的相互作用的情况,从而研究材料的磁性和物相变化,以及结合键性质和电子结构、分子结构等。由于不同的相组织具有不同的穆斯堡尔谱(见图 19-2-7),故很容易应用这种方法去研究表面组织的变化过程。

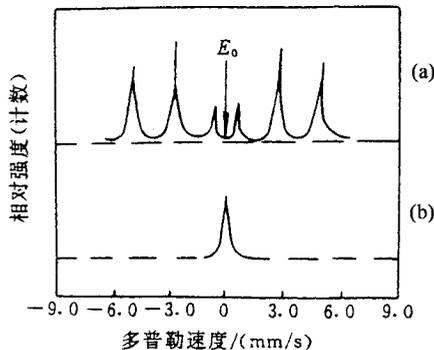


图 19-2-7 钢的典型穆斯堡尔原子背散射谱

(a) 钢组织为 α 相,呈六线谱 (b) 钢组织为 γ 相(非铁磁性相),呈单线峰

同其它分析技术相比,穆斯堡尔分析技术可以研究核和周围电子的较弱相互作用,可以用来研究固体的磁性、物性变化、结合键性质、电子结构和分子结构等有关问题;它的实验测量方法和试样制备都比较简单,不需特别抛光,还可使用粉末试样;另外,它还可以综合示踪原子技术来进行研究。目前,容易实现穆斯堡尔谱分析的元素主要有 ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{129}I , ^{151}Eu , ^{160}Dy 等6个,故它不像其它分析技术那样具有普遍的通用性。目前,这种表面分析手段已成为研究离子注入及表面氧化过程和腐蚀现象的一种重要方法。其分析结果可作为其它表面分析技术(如 LEED、ESCA 和 AES)的一种重要补充。

二、表面 $50\mu\text{m}$ 深层空位型缺陷的分析技术

这种技术称为正电子湮灭分析技术(PAT)。它特别适宜于分析空位型缺陷,灵敏度高,并可以区分各种缺陷类型。正电子的贯穿深度约为几十 μm 数量级。由于分析信息是依靠贯穿能力很强的 γ 射线传送出来的,因此,试样能够在各种温度和气氛条件下进行测量。此外,它对试样无特殊要求,只需把试样制成薄片(厚 $0.5\sim 1\text{mm}$)并把表面磨平即可。由于正电子是一种简单的类氢原子,其行为与氢极为相似,故可以用正电子的行为来类比氢以研究金属氢的作用。

三、放射性同位素分析技术

为了研究由于磨损、腐蚀和氧化等机械和物理化学过程所引起的微量物质迁移现象,通常采用放射性同位素示踪原子法。如果在试样中含有放射性同位素,则它可以作为示踪原子而被检测出来。利用核检测仪器和核乳胶底片来进行定量分析。可以采用直接加入或后活化法把所需研究的放射性同位素引入试样。

用一般放射性同位素作为示踪原子,其放射性往往易被人体吸收,危害健康。如果单纯是研究物质的迁移现象,最理想的方法是找出一种不会被人体吸收的放射性同位素作为示踪原子,这种放射性同位素就是氪 ^{85}Kr 。它的半衰期是10.8年,在蜕变过程中放出能量为 0.675MeV 的 β 射线和 0.514MeV 的 γ 射线,这样的能量适用于大多数测量物质。又由于 ^{85}Kr 在常温和常压下不同其它元素化合,又不会被人体吸收,使用安全,因此它是一种理想的示踪原子。如果把 ^{85}Kr 稳定地加入到固体试样中作为示踪原子,以使用来辨认在试样表面上所发生的物质运动和变化规律,这种分析技术称为氪化法。为了将 ^{85}Kr 加入到金属表面,可以有三种方法:即高温高压扩散法;中温中压吸附法和离子注入法。氪化法可用来进行精密偶件的磨损测量,研究腐蚀及氧化程度以及高温氧化

动力学。对有覆层和没有覆层的试样进行氮化,然后比较两者的相对氧化速率以及环境对覆层损伤的影响,从而评价出表面覆层的优劣。此外,氮化技术还可用来发现表面微小裂纹、微孔和其它缺陷等。同其它表面测试方法比较,氮化技术具有装置简单、测试快速、试验周期短和灵敏度高等优点。因此,它是一种非常有效有新的放射性同位素测量技术。

第三章 致密性能检测技术

第一节 概 述

评定涂层(膜)致密性的主要技术指标包括密度及孔隙率,其中以孔隙率尤为重要。涂层孔隙率是描述涂层密实度的一个度量单位,是反映涂层质量的定量指标之一。

涂层由涂层材料微粒在基体表面堆积而成,受涂覆方法、涂覆工艺和质量的影响,其中存在微小孔隙,其密度小于原涂层材料密度。不同基体、不同材料对密实度有不同要求。一般情况下,密实度越大、孔隙率越小越好。例如要求涂层密实的功能性涂层(如防渗碳镀层、防渗氮镀层等),孔隙率的大小直接影响涂层的功能效果。又如对于防腐蚀涂层,腐蚀性气体、流体通过孔隙流向基体表面,腐蚀基体,因此孔隙率越大害处越大。当然也有相反情况,例如经受磨损的耐磨涂层,孔隙可以储存润滑剂,因此孔隙对涂层是有利的。

检测涂层孔隙率的方法很多,可以根据涂层孔隙率的物理定义直接测量,例如浮力法、直接称量法,后来又发明了贴滤纸法、涂膏法、浸渍(灌注)法等化学腐蚀方法以及电解显像法和显微镜法等,每种方法各有其特点和用途,这里仅介绍电解显像法、置换法。

第二节 电解显像法

电解显像法测定涂层的孔隙率是一种以仪器操作的测量方法,具有操作简便、显示迅速、结果可靠等优点,是一种较先进的涂层孔隙率测量方法。该法适用于检验各种阴极性涂层的孔隙率,但限于试样是平面状或低曲率平面试样的测量。

一、方法原理

电解显像法测定涂层孔隙率是利用电解方法,给试样通以直流电后,基体或底层金属产生阳极溶解,被溶解的金属离子通过涂层上的孔隙,电泳迁移到测试纸上;由于金属离子与测试纸上的显色试剂发生反应,形成相应的特征颜色斑点。因此,根据测试纸上有色斑点的多少,即可评定涂层的孔隙率。

二、仪器和测量示意图

电解显像法测定涂层孔隙率的仪器有 DXY-I 型镀层孔隙率测试仪等几种,原理基本相同,其测量示意图见图 19-3-1。

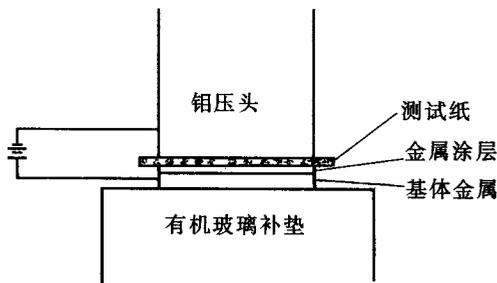


图 19-3-1 电解显像法测试孔隙率示意图

三、测试方法步骤

- (1) 试样准备与其他孔隙率测量相同。
- (2) 将试样置于仪器压块下方的有机玻璃上,在被测部位表面覆盖两层用蒸馏水润

湿的测试纸(用钼基纸或 200g 以上的铜版纸),再用干燥的吸墨纸或滤纸吸去多余水分,保持一定的湿度。

(3)按仪器说明书规定要求测量。

四、结果评定

经测定后的测试纸,用蒸馏水小心冲洗并干燥后,利用 5mm × 5mm 有机玻璃方格板,计算涂层的孔隙点数,最后按贴滤纸法的计算公式计算涂层的孔隙率

第三节 置 换 法

置换法测定涂层的孔隙率,是检验锌或锌合金基体上的镍-铬涂层孔隙率的常用方法,并可用来测定钢铁基体上的镍层或镍-铬涂层的孔隙率。

一、方法原理

置换法测定涂层孔隙率,是利用电位较负的基体与试液中金属铜离子发生置换反应,在涂层表面产生置换铜有色斑点,最后以受检表面斑点数的多少来评定涂层的孔隙率。

二、测试溶液成分

测试溶液成分如下:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5%
H_2O	95%
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	1g 左右

配好的试液经过滤后备用。

三、测试方法步骤

(1)试样准备与贴滤纸法相同。

(2)将准备好的试样,浸于硫酸铜试液中 3min,取出不经清洗在室温下空气中晾干。

(3)存在小孔隙处出现红色铜点,当有大孔隙时产生一铜环包围的暗灰色。

四、孔隙率的检查与评定

孔隙率的检查与评定同贴滤纸法的相同。

第四章 耐蚀性能检测技术

第一节 概 述

涂层(膜)的耐腐蚀性反映了涂层保护基体金属和抵抗环境侵蚀能力的好坏,是直接影响受涂制品使用寿命的重要指标。特别是对于防护性涂层及防护-装饰性涂层,对涂层的耐腐蚀性指标有其明确的要求,必须进行严格的检验。所以采用适当的方法测定被涂产品上涂层的耐腐蚀性是一项必不可少的工作。

涂件的使用环境各异,影响涂层(膜)耐腐蚀性的因素极为复杂,如果将涂件在实际使用环境和工作条件下进行耐腐蚀性考察,虽能正确评估其实际的耐腐蚀性和使用寿命,但毕竟周期长,费时费力。因此,除了特定产品以外,一般希望采用一种周期短、简便而有效的方法来检验涂层的耐腐蚀性能。

目前检验涂层耐蚀性的测试方法一般有几类:

(1)使用环境试验。在受涂产品实际使用环境的工作过程中,观察和评定涂层(膜)的耐蚀性。

(2)大气暴露(即户内外暴露)腐蚀试验。将受涂产品或试样放在大气暴露场(室内或室外)的试样架上,进行各种自然大气条件下的腐蚀试验,定期观察腐蚀过程的特征,测定腐蚀速度,从而评定涂层(膜)的耐腐蚀性。

(3)人工加速和模拟腐蚀试验。采用人为方法,模拟某些腐蚀环境,对涂件进行快速腐蚀试验,以快速有效的方法鉴定涂层(膜)的耐腐蚀性能。

第二节 湿热试验

湿热试验是模拟受涂产品在温度和湿度恒定或经常交变而引起凝露的环境条件,对涂层进行人工加速腐蚀试验的方法。由于人为造成的洁净的高温、高湿条件对涂层的腐蚀作用不很明显,所以一般不单独作为涂层质量检验项目,而只对其综合性能进行测试。

一、测试设备

湿热试验可采用各种型号的恒温恒湿试验箱。

二、测试方法

湿热试验的常用方法有以下3种。

(一)恒温恒湿试验

将试样按规定进行表面净化后,置于湿热试验箱内,控制试验温度为 $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度在95%以上时进行腐蚀试验。

(二)交变温湿度试验

将试样按规定进行表面净化后,置于湿热试验箱内,作如下温湿度交变:

- ①从 30°C 升温到 40°C ,相对湿度不小于85%,时间1.5~2h。
- ②高温、高湿,温度 $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度95%,时间14~14.5h。
- ③降温,从 $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 降为 30°C ,相对湿度不小于85%,时间2~3h。
- ④低温、高湿,温度 $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度95%,时间5~6h。

(三)高温、高湿试验

将试样按规定进行表面净化后,置于湿热试验箱内,控制试验温度为 $55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度大于95%,有凝露时保持16h。关闭热源使空气循环,降温至 30°C 再保温5h为一个周期,每个周期后检查试样。

三、试验结果评定

良好 涂层及基体金属无腐蚀,仅色泽变暗;

合格 涂层腐蚀面积不超过试样总面积的 $1/3$,但基体金属除边缘及棱角外无腐蚀;

不合格 涂层腐蚀面积超过试样总面积的 $1/3$ 或基体金属出现腐蚀。

第三节 二氧化硫工业气体腐蚀试验

二氧化硫工业气体腐蚀试验是涂层耐工业大气腐蚀的一种人工加速腐蚀试验方法。此法采用一定浓度的二氧化硫气体,在一定温度和相对湿度下对涂层进行腐蚀。其测试结果与涂层在工业性大气环境中的实际腐蚀极为接近。本方法适用于钢铁基体上铜-镍-铬涂层或铜-锡合金-铬镀层的耐腐蚀试验,也可以用来测定铜-锡合金-铬镀层的裂纹、锌-铜合金涂层的泛点以及铜或黄铜基体上镀铬层的鼓泡、起壳等缺陷。

一、方法原理

以一定浓度的二氧化硫气体,在一定温度和相对湿度下,对涂层作腐蚀试验,经一定时间后检查并评定涂层的腐蚀程度。

二、测试设备

测试设备是各种专用的二氧化硫气体腐蚀试验箱。

三、试验条件

二氧化硫的体积分数为 0.1% ;温度为 $35 \sim 50^{\circ}\text{C}$;相对湿度为 $95\% \sim 100\%$;测试周期内 8h 保持恒温、恒湿状态,16h 打开箱盖,常温放置 24h 为一周期。

四、试验方法

(1) 取样按产品技术要求进行。

(2) 试样采用二甲苯-酒精溶液等有机溶剂除去表面油污和脏物,但须防止损伤涂层。

(3) 清洁的试样用塑料丝串扎,悬挂在玻璃棒上,放入试验箱内。试样之间及试样与箱壁的距离应不小于 $2 \sim 4\text{cm}$ 。

(4) 通入二氧化硫气体,在要求的温度和相对湿度下对试样进行腐蚀试验。试验过程当中应保持二氧化硫的规定浓度。

(5)测试结束后,从箱内取出试样,不可用任何方法擦干,用自然风吹干或人工吹风至干燥,然后进行检查和评定。

五、试验结果评定

检查方法和等级评定标准,参照铜盐加速醋酸盐雾试验或腐蚀膏试验的检查和评定标准。

第五章 耐磨性能检测技术

第一节 概 述

涂层耐磨性是涂层在使用环境中经受机械磨损的一个重要的物理性能,也是在实际使用过程中应用最多且最能发挥作用的性能之一,它是磨损和揉搓两个过程的总和。涂层的耐磨性实质上是涂层的硬度、附着力以及内聚力综合效应的体现。涂层耐磨性的好坏,与基体材料、表面处理、涂层类型和涂装过程的工艺条件有关。所以,涂层耐磨性的测定是涂层性能检验的重要内容之一,特别是当涂层的主要用途为耐磨损时,就更需要了解其耐磨损性能并进而检验之。

涂层的耐磨性检验,一般是模拟磨损的工况条件,进行对比性的摩擦磨损试验,以评定检验涂层的耐磨性。实际应用中,磨损的类型很多,相应的磨损试验方法也很多,常用的有以下几种。

第二节 磨料磨损试验

磨料磨损试验一般有两种,一种是橡胶轮磨料磨损试验,另一种是销盘式磨料磨损试验。

一、橡胶轮磨料磨损试验

一定粒度的磨料通过下料管以固定的速度落到旋转着的磨轮与方块形试样之间,磨轮的轮缘为规定硬度的橡胶。试样借助杠杆系统,以一定的压力压在转动的磨轮上,试样的涂层表面与橡胶轮面相接触。橡胶轮的转动方向应使接触面的运动方向与磨料流动方向一致。在磨料旋转过程中,磨料对试样产生低应力磨料磨损。经一定摩擦行程后,测定试样失重量,即涂层减少量,并以此来评定涂层的耐磨性。

典型的试样为 50mm×75mm 的长方形试片,厚度为 10mm,在其平面上制备涂层,并用平面磨床将涂层磨平,磨削方向应平行于试样长度方向,使涂层表面无任何附着物或缺陷。一般采用试验参数为:

橡胶轮材料	氯丁橡胶
磨料	50~70 目天然石英砂
轮缘线速度	140m/min
载荷(压力)	130N

二、销盘式磨料磨损试验

将砂纸或砂布装在圆盘上,作为试验机的磨料。试样做成销钉式,在一定负荷压力下压在圆盘砂纸上,试样的涂层与圆盘砂纸相接触。圆盘转动,试样沿圆盘的径向作直线移动。经一定摩擦行程后,测定试样的失重,即涂层的磨损量,以此来评定涂层的耐磨性。试验设备通常采用销盘式磨料磨损试验机。试样采用直径为 4mm 的圆柱形,在试样的一平面端制备涂层,并将涂层磨平洗净,使其表面无任何缺陷和附着物,试样的端面应与其轴线垂直。推荐的试验参数如下:

圆盘转速	60r/min
磨料	150 目碳化硅砂纸,硬度约 Hm600 ;或 140~180 目人造石英砂纸,硬度约 Hm 840
试样进给量	4mm/r
试验载荷	24N
摩擦行程	9m

第三节 吹砂试验

涂件表面经受尖锐的硬质颗粒冲刷而引起的磨损为冲蚀磨损,这些颗粒可以通过气体或液体携带并以一定速度冲击涂件表面。涂件涂层的耐冲蚀磨损性可用吹砂试验来评定。

试验时,将试样置于喷砂室内,涂层向上,固定在电磁盘上,周围用橡胶板加以保护,然后采用射吸式喷砂枪吹砂。喷砂枪用夹具固定,以保持喷砂角度和距离不变,并保持一定的喷砂空气压力和供砂速率。磨料一般采用刚玉砂。吹砂过程中,磨料对涂层产生冲蚀磨损。吹砂时间一般定为 1 min。

试验后测定试样失重量,即涂层质量减少量,用以评定涂层的耐冲蚀磨损性能。一般采用的实验参数如下:

试样	长 60mm,宽 50mm,厚 5mm,涂层厚不小于 0.6mm
喷砂枪	射吸式
喷嘴孔径	$\phi 10\text{mm}$
喷砂空气压力	0.54MPa
喷砂角度	30°
喷砂距离	100mm
喷砂时间	1min

第四节 摩擦磨损试验

各种摩擦性相对运动即产生磨损。影响磨损的因素很多,如摩擦件的材质、表面形状、摩擦运动形式、工况及润滑方式等。因此,评价涂层的这一类形式的耐磨性比较困难,一般应尽可能通过模拟实际工况条件来检验涂层的耐磨性。

试验一般采用磨损试验机。将试样做成 $\phi 40\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的环形,环面上预加工宽 9mm、深 0.5mm 的环槽,然后在环槽上制备涂层,并在磨床上将环面磨圆到试样尺寸,清

理干净后进行试验。

试验后测定试样的失重量,即涂层的减少量,据此评定涂层的耐磨性。一般可采用如下的试验参数:

润滑条件	干摩擦或 20 号机油润滑 5 ~ 6 滴/min
摩擦速度	200r/min(0.42m/s)或 400r/min(0.85m/s)

第六章 结合力性能检测技术

第一节 概 述

涂层的结合力是指涂层与基体(或中间涂层)之间的结合强度,即单位表面积的涂层从基体(或中间涂层)上剥离下来所需要的力。它是涂层的重要力学性能之一,也是判断涂层是否能使用的基本因素之一。

涂层结合力不良表现的形式有鼓泡(局部非开裂状、结合力不良)、脱皮(较大面积呈开裂状、结合力不良)等。其原因多数系施涂前基体表面处理不良所致,涂层成分和工艺规范不当或涂层与基体线膨胀系数悬殊等因素,对涂层的结合力也有影响。若涂层的结合力不合格,则无需进行其他性能的检验,可见涂层结合力的重要性。

评定和检验涂层结合力的方法很多,可分为定性和定量两种检验方法。一般生产现场常用的大多数为定性或半定量检验方法,即以涂层与基体的物理-力学性能不同为基础,在试样经受不均匀变形、热应力或其他外力作用下,检验涂层结合力合格与否。涂层结合力的定量检验方法需要特定的设备和试样,且提供测量数据的方法既费时又复杂,故现场一般常用车间检验或比较试验的定性检验方法。

第二节 定性检验方法

根据涂层的种类和涂件的使用环境,涂层的定性检验可选择弯曲、锉磨、冲击、刻痕、加热骤冷、杯突等多种方法。

一、弯曲试验法

弯曲试验法是在长方形基体上施涂后作为试样,在外力作用下使试样弯曲,由于涂层与基体受力程度不同,两者间产生分力,当该分力大于其结合力时,涂层即从基体上剥落或起皮开裂。最后以弯曲试验后涂层是否开裂、剥落来评定涂层结合力合格与否。此法适合于薄型零件、线材、弹簧等产品的涂层结合力检验。

弯曲试验的具体条件和方法一般有以下几种。

(1)将试样沿一直径等于试样厚度的轴,反复弯曲 180° ,直至试样断裂,以涂层不脱落为合格。

(2)将试样沿一直径等于试样厚度的轴,反复弯曲 180° ,然后用4倍的放大镜检查受弯曲部分,如涂层不起皮脱落,即为合格。

(3)将试样固定在台钳上,用力反复弯曲试样,直至断裂,如涂层不起皮脱落,或用4倍放大镜检查涂层与基体不分层,则均为合格。

(4)将试样两端各置于支点上,在两个支点中间加载荷,使试样弯曲,比较弯曲后涂层开始发生龟裂的弯曲曲率和龟裂的位置,或用适当的工具,以同一方法将龟裂处涂层刮掉,然后比较涂层脱落的大小范围和程度。

二、缠绕试验法

缠绕试验是将试样(通常为线状或带状)沿一中心轴缠绕。直径1mm以下的线材试样,将其绕在一根直径为线材直径3倍的轴上;直径1mm以上的线材,则可绕在与线材直径相同的轴上,各绕成10~15个紧密靠近的线圈。经缠绕后,如涂层不起皮、剥落则为合格,反之,任何剥离、碎裂、片状剥落等均为结合力不合格。在试验中,试样的长度和宽度、弯曲速率、弯曲动作的均匀性等均可标准化,以便于比较。

三、锉磨试验法

锉磨试验法用锉刀、磨轮或钢锯对试样自基体向涂层方向进行锉、磨或锯,利用锉、磨、锯过程中涂层与基体受到不同机械作用力及热膨胀性的不同,使两者界面上产生分力,当该分力大于涂层的结合力时,涂层将剥落。此法对于非常薄的涂层以及锌、镉等软金属涂层不适用,而对于镍、铬等较硬的金属涂层较为有效,同时此法适宜于不易弯曲、缠绕或使用中经受磨损的涂件。

试验的具体条件和方法如下。

(1)将试样固定在台钳上,用锉刀自基体向涂层方向作单向锉削,锉刀与涂层表面约成 45° 角。经过一定次数的锉削后,以涂层不起皮或不剥落为合格。

(2)将试样用工具夹住,在高速旋转的砂轮上对试样边缘部分磨削,磨削的方向是从基体至涂层,经一定时间磨削后,以涂层不起皮或不剥落为合格。

(3)以钢锯代替砂轮,对试样边缘部分从基体至涂层方向进行锯切,以涂层不起皮或不剥落为合格。

四、划痕试验法

用硬质钢针或刀片,在试样表面纵横交错地将涂层划穿成一定间距的平行线或方格,划痕的数量和间距不受限制。划痕时使涂层在受力情况下与基体产生作用力,当作用力大于涂层结合力时,涂层将从基体上剥落。划痕后以涂层是否起皮或剥落来评定涂层的结合力是否合格。此法适用于一些硬度中等、厚度较薄的涂层和塑料涂层、松孔镀铬层等。

试验的具体方法如下。

(1)用锐利的硬质钢针或钢划刀,在被测试样表面划两条相距为 2mm 的平行线。划线时应施以足够的压力,使划刀一次划破涂层至基体。若两条划线之间的涂层无起皮或剥落,则为合格。

(2)在被测试样表面用钢针或钢刀划穿涂层,以 $1\sim 3\text{mm}$ 间距和 $45^\circ\sim 90^\circ$ 的交错角度,划成一定数量的方形或菱形小格。以格子内涂层无起皮或剥落为合格。

(3)按上述方法划出两条划痕后,进一步用锐边工具在划痕处挑撬涂层,以挑撬后涂层不脱落为合格。

(4)用一种黏合性高的胶带贴在划痕后的试样表面,待固化后撕去胶带,以涂层不脱落为合格。

五、冲击试验法

冲击试验是用落球或锤对试样表面的涂层反复冲击,使试样局部表面受到变形、震动、冲击、发热和材料疲劳等作用,在涂层和基体界面上产生力的作用。当作用力大于涂层结合力时,涂层将从基体上剥落。此法适合于在使用过程中受到冲击、震动的涂件。

冲击试验具体方法有以下两种。

(一) 锤击试验法

将试样装在专用震动器中,使震动器上的扁平冲击锤以 500 ~ 1000 次/min 的频率,对试样表面涂层进行连续锤击,经一定时间后,如果试样被锤击部位的涂层不分层或不剥落,其结合力即为合格。

(二) 落球试验法

将试样置于专门的冲击试验机上,用一直径为 5 ~ 50mm 的钢球,从一定高度及一定的倾斜角,向试样表面冲击,反复冲击一定次数后,以试样被冲击部位的涂层不分层或不剥落为合格。

六、杯突试验法(球面凹坑试验)

涂层杯突试验的原理类似于弯曲试验,同样是检测涂层随基体变形的能力,以涂层变形后发生开裂或剥离的情况评定涂层结合力是否合格。

试样在杯突试验机上进行试验。试验条件是,钢球直径为 20mm,杯口直径为 27.5mm,以 10mm/min 的速度由试样背面(无涂层面)将钢球向有涂层面方向压入,压入深度因基体和涂层不同而异,一般为 7mm。观察突出变形部分涂层的开裂情况,如果涂层随基体一样变形而无裂纹、起皮和剥落现象,则说明涂层结合力合格。

七、加热骤冷试验法(热震试验)

加热骤冷试验法又称热震试验法,是将受检试样在一定温度下进行加热,然后骤冷,利用涂层与基体线膨胀系数不同而发生变形差异,来评定涂层的结合力是否合格。当涂层与基体间因温度变形产生的作用力大于其结合力时,涂层剥落。本试验适用于涂层与基体两者的线膨胀系数有明显差别的情况。

具体试验方法为:将试样用恒温箱式电阻炉加热至预定温度,保温时间一般为 0.5 ~ 1h,视具体情况掌握。试样经加热及保温后,将试样在空气中自然冷却,或直接投入冷水中骤冷。观察试样表面涂层,以不起皮、不脱落表示结合力合格。

试样加热温度要求如表 19 - 6 - 1 所规定的温度 ,温度误差为 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。某些易氧化的金属应在惰性气体中加热或在适当的液体中加热。

表 19 - 6 - 1 加热(骤冷)试验温度 $^{\circ}\text{C}$

基体金属	涂 层 金 属	
	铬、镍、镍 - 铬、锡 - 镍	锡
钢	300	150
锌合金	150	150
铜及铜金属	250	150
铝及铝金属	220	150

第七章 特种性能检验

第一节 涂层的内应力检验

涂层内应力由于涂层的实施方法不同,其应力的机理也有所不同。

对于热喷涂涂层来说,涂层内应力表现为残余应力,其实质是热应力,是由于涂层内及涂层与基体间受热不均匀,温度分布不均匀,热胀冷缩,产生温度应变,从而形成温度应力。应力大小及方向依赖于喷涂温度、基体预热温度、涂层的密实度以及材料的热力学特性等。涂层的残余应力使涂层发生变形、皱折、龟裂甚至脱皮。对于薄板金属涂层,还会发生弯曲变形。

对于电镀来说,在电镀层形成时,由于其金属晶格存在缺陷,从而形成内应力。

下面介绍几种常用的涂层内应力检验方法。

一、弯曲率检验法

弯曲率检验法适用于检验热喷涂涂层内的残余应力。由于试样形状不同,可分为矩形试样法和圆环形试样法,其具体做法也不相同。

(一) 矩形试样法

在矩形试板上喷涂材料,发生弯曲变形,分别测定两种材料的曲率半径,并取算术平均值,然后分离涂层,释放内应力,测残余应变,最后计算残余应力。计算公式为

$$\sigma_r = \left\{ \frac{E_1 \delta^3 + E_2 \Delta^3}{6\rho\delta(\delta + \Delta)} + \frac{E_1(E_1 \delta^3 + E_2 \Delta^3)}{12\rho^2(E_1 \delta + E_2 \Delta)} + \frac{E_1 E_2 \delta(\delta + \Delta)}{2\rho(E_1 \delta + E_2 \Delta)} \right\} \frac{1}{1 - \mu^2}$$

式中 σ_r ——残余应力；

E_1 、 E_2 ——涂层材料、基体材料的弹性模量；

δ 、 Δ ——涂层厚度、基体厚度；

μ ——涂层及基体的泊松比；

ρ ——试样的平均曲率半径。

(二)环状试样法

在环状基体(开口)一侧,加以涂层,冷却后,由于残余应力的作用,基体圆环发生变形,带动指针转动,根据转动读数大小,计算弯曲变形大小和残余应力大小。

二、挠度法

挠度法一般作为镀层内应力的试验方法。具体做法为取尺寸为 $120\text{mm} \times 8\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 的黄铜试片,加热至 700°C 后退火 40min ,自然冷却,清洗、干燥、碾平,在试片一面均匀地用涂料绝缘(绝缘涂料的选择应根据电解液 pH 值及温度值不同而异),然后将试片一端用夹子固定在尺寸为 $250\text{mm} \times 150\text{mm} \times 12\text{mm}$ 的有机玻璃电解槽内,另一端自由垂直向下。在与试片阴极距 150mm 处置一对应阳极,其尺寸为 $150\text{mm} \times 8\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。接通电路后,试片面对阳极一面发生电镀层沉积,若镀层中存在内应力,则其自由端发生偏转,根据自由端偏转方向和大小,即可测定内应力方向和大小。

三、螺旋收缩仪法

螺旋收缩仪法是利用螺旋形金属片试样在电镀时其曲率半径发生变化进行测试。将一条一定规格的不锈钢螺旋带经表面清洗、干燥、内壁绝缘后称重,将螺旋带一端固定在仪器上,另一端为自由端。将该螺旋带连同仪器装在电解槽上方,使螺旋带浸于镀液中进行电镀,螺旋带外壁一面沉积镀层后,由于镀层内应力作用,而使其曲率半径发生变化,带动螺旋片另一端连接的齿轮发生转动,并把位移量放大,从仪器刻度盘指针位置读出相应数值。秤出螺旋形试片电镀前后质量,算出电镀层的平均厚度,即可得某一厚度下的镀层内应力。

四、电阻应变法

电阻应变法是利用电阻丝伸缩变化引起的电阻值变化来测量试片的内应力。在一片尺寸为 $100\text{mm} \times 20\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的碳钢试片的待测表面(要求其粗糙度 $R_a \leq 0.4\mu\text{m}$)上,用 88 号黏合剂贴上电阻应变片,焊好一定长度导线,然后用相应绝缘涂料将试样及应变

片背面全部涂覆,按头部严格绝缘(达到 $50\text{M}\Omega$ 绝缘电阻),经电阻应变仪进行双桥平衡后,置于电解槽内按规定电流密度和时间进行电镀。当试样单面沉积金属镀层后,由于镀层内应力作用,引起应变片相应收缩,电阻值发生变化,镀后取出试样,清洗、干燥后,再在应变仪上测定应变值,按下式计算镀层内应力:

$$\sigma = \frac{\delta \epsilon E}{2 \delta_0} \times 10^{-6}$$

式中 σ ——镀层内应力(MPa);
 δ ——试样厚度(mm);
 ϵ ——应变值测定值;
 E ——镀层金属弹性模量(MPa);
 δ_0 ——镀层厚度(mm)。

第二节 涂层的热性能检验

涂层的热性能包括涂层耐热性、热寿命、绝热性以及抗热震等性能。主要的是耐热性与绝热性,这是两个不同的性能,其机理和检验方法,既有联系又不相同。

一、涂层耐热性的检验

(1)在厚度为 1mm 的钢板上进行所需检验的喷涂,涂层厚 $0.2 \sim 0.4\text{mm}$,然后用氧-乙炔焰对涂层的钢板加热,测定烧穿涂层和钢板所需的时间,并以此来评定和比较涂层的耐热性。这种试验实际上是以涂层材料的熔点以及热寿命来衡量涂层的耐热性。

(2)除上法外,也可以通过涂层抗高温空气氧化的试验来评定涂层的耐热性。首先可测定涂层本身的抗氧化性能,将从基体材料上剥离下来的涂层作为试样,清理干净并称重后,放入加温炉内,保温 $1 \sim 2\text{h}$,将试样从炉内取出,在室温下冷却并称重。重复试验得出试样质量随试验时间的变化曲线,并目视检查涂层的氧化情况。其次可测定涂层对基体高温氧化的保护性能,将喷涂了一定厚度涂层的基体作为试样,称重后放入已加温的空气炉内(炉温 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$),定期观察炉内试样的状态,如果涂层损坏,记录时间并结束试验,如果在 24h 后涂层未损坏,将试样从炉内取出,在室温下自然冷却,如冷却后涂层仍完好,将试样称重后,再放入炉内并重复上述试验,直至涂层破坏。试验后将试样切开检查基体材料的氧化情况,并根据时间和试样失重量等来比较、评定涂层对基体高

温氧化的保护性能。

根据涂层本身的抗高温氧化能力以及对基体高温氧化的保护能力,可综合评价涂层的耐热性。

二、涂层绝热性的检验

测定涂层和涂层与基体边界的导热性,可以评定和检验涂层的绝热性。测定涂层的导热系数需要一套专门的试验装置,包括几部分:对试样加热的热源装置、对加热试样的热流量进行测定的装置、试样的移动机构以及试样的温度测定和自动记录装置。

第三节 涂层冲击强度检验

涂层的冲击强度是指涂层在高速负荷作用下表现出的复形程度,反映涂层的弹性对基体的附着力大小。进行冲击强度检验时,涂层可以涂布于冲击时弯曲或不弯曲的基体上。对于冲击时可弯曲的试样,涂层受冲击后的毁坏取决于本身弹性及其与基体材料的附着力,而对冲击时不易弯曲的试样,涂层毁坏不仅与本身的强度及其与基体材料的附着力有关,而且还与其静态硬度有关。所以,在使用环境中受机械冲击的涂层试样,检验其冲击强度是非常必要的。

一、试验仪器及其技术指标

(一)试验仪器

采用冲击试验机测定涂层的冲击强度。按标准要求,以重锤质量与其落于试样上而不引起涂层破坏之最大高度的乘积来表示涂层的冲击强度。

(二)仪器的主要技术指标

- ①滑筒外壁的刻度应等于 $50\text{cm} \pm 0.1\text{cm}$,分度为 1cm 。
- ②重锤质量为 $1000\text{g} \pm 10\text{g}$,能在滑筒中自由移动。
- ③冲击锤上有一钢球,其直径为 $8\text{mm} \pm 0.062\text{mm}$ 。
- ④冲击中心与铁砧凹槽中心对准。冲头进入凹槽的深度为 $2\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ 。
- ⑤铁砧凹槽应光滑平整,直径为 $15\text{mm} \pm 0.3\text{mm}$ 。凹槽边缘凹率半径为 $2.5 \sim$

3.0mm。

二、仪器的校正

冲击试验机在使用前必须先进行校正。校正时把滑筒取下,将厚度为 3mm 的金属环套在冲头上端,并在铁砧表面上放一块 $1\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ 厚的金属片,用一底部平滑的物体从冲头上部按下去,调整压紧螺母使冲头上部与金属环相平,而下端的钢球正好与金属片接触,则冲头进入铁砧凹槽之深度即为 $2\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ 。

钢球表面必须光洁平滑,如不符合要求,应及时进行更换。

三、测定方法

(一)试样制备

按标准要求,采用规格为 $50\text{mm} \times 120\text{mm} \times 0.2 \sim 0.3\text{mm}$ 的马口铁皮,在工艺要求及操作条件与生产一致的条件下进行涂布后,作为试样备用。

(二)冲击强度测定

将试样涂层向上放置于铁砧上,其受冲击部分距试样边缘应不小于 15mm,每个冲击点边缘相距不得小于 15mm。然后,重锤由控制器维持在产品标准规定的高度上自由下落至试样表面。经冲击后提起重锤,取出试样,用 4 倍放大镜观察试样被冲击部位,判断是否产生裂纹、皱纹或剥落等现象,并以试验用重锤的质量和破坏涂层的最大高度值的乘积,来表示试样冲击强度的大小。

(三)注意事项

- ① 试验应在恒温($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)和恒湿(相对湿度 65% ~ 70%)条件下进行。
- ② 试样必须紧贴铁砧表面,防止冲击时试样跳动而影响测试结果。
- ③ 试验用金属环规格为:外径 30mm,内径 10mm,厚度 $3\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ 。
- ④ 试验用金属片规格为 $30\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.05 \sim 1.0\text{mm}$ 。

第四节 涂层柔软性检验

涂层的柔软性(韧性)是指被涂产品表面的涂层在变形条件下引起破坏的性能。按照标准要求,采用试样在不同直径的心轴上弯曲而不引起涂层破坏的最小心轴直径来表示涂层的柔软性,因此测试结果实际上反映了涂层的抗拉强度、抗胀强度、涂层对基体的

附着力等综合性能的指标。心轴弯曲法一般仅适用于漆膜柔软性的测定。

一、测试仪器及心轴规格

测定涂层柔软性的柔软性测试仪是由粗、细不同的 6 根心轴组成的,它们固定于底座上,底座可用螺钉固定在试验台边上。6 根心轴的规格如下:

- 心轴 1 直径 10mm 及外径 15mm 的套管
 - 心轴 2 截面 5mm × 10mm,曲率半径为 2.5mm
 - 心轴 3 截面 4mm × 10mm,曲率半径为 2mm
 - 心轴 4 截面 3mm × 10mm,曲率半径为 1.5mm
 - 心轴 5 截面 2mm × 10mm,曲率半径为 1mm
 - 心轴 6 截面 1mm × 10mm,曲率半径为 0.5mm
- 每根心轴的长度均为 35mm。

二、测试步骤

(一)试样准备

按标准要求,用马口铁板(或按产品标准规定材料)按实际生产相同的工艺和条件,在其表面制备漆膜,经干燥后切成 25mm × 120mm × 0.2 ~ 0.3mm 规格的试样备用。

(二)柔软性测试

将试样在恒温、恒湿条件下,漆膜向上,用双手将试片紧压于柔软性测试仪的心轴上,使之绕轴弯曲,弯曲后用双手拇指对称于心轴中心线,全部操作应在 2 ~ 3s 内完成。通常应从粗的心轴逐步向细的心轴逐根进行测试,直至试样破坏为止。如产品标准中规定某一直径心轴时,则可直接用该规格心轴测定。

(三)结果评定

将试验后的试样取下后用 4 倍放大镜进行仔细观察,检查漆膜是否产生网纹、裂纹或涂层剥落等破坏现象,如果其中某一心轴弯曲后产生破坏现象,可将前一个弯曲试验的心轴直径,作为柔软性检验的结果,或对照标准规定的心轴,评为不合格。

三、涂层伸长率的计算

涂层在不同直径的心轴上弯曲时,实际上也是对涂层延伸性的考核。通常情况下,以弯曲试验时不产生涂层破坏的最小心轴直径来计算涂层的伸长率。

涂层弯曲试验的心轴直径与伸长率的关系为

$$\epsilon_1 = \frac{h_2/2}{r + h_2/2} \times 100\%$$

$$\epsilon_2 = \frac{h_1 + h_2/2}{r + h_2/2} \times 100\%$$

式中 ϵ_1 ——涂层内表面伸长率(%) ;

ϵ_2 ——涂层外表面伸长率(%) ;

h_1 ——涂层厚度(mm) ;

h_2 ——基体厚度(mm) ;

r ——心轴半径(mm)。

第五节 涂层被塑料组分软化性检验

对于塑料基体上涂覆的有机涂层,它们相互接触可能容易受到增塑剂从塑料组分迁移到有机涂层中,引起表面软化现象而影响质量。所以,对于塑料基体上的有机涂层通常需测定其软化性能。

本方法适用于测定在特殊的暴露条件下,有机涂层表面被塑料组分软化的相对程度,但不适用于在该试验条件下检验可以渗出增塑剂的塑料组成。

一、试验仪器

涂层软化性测定,可采用涂层硬度试验仪来进行。该仪器由两只扁平镀铬青铜环组成。镀铬环由仪器的支架固定,支架上支撑着两个泡管式水平仪,并由环的顶部嵌上一只垂直的螺钉。泡管式水平仪用来测量硬度试验仪摆动的振幅,振幅的变化速率被用来作为试验表面软化的标准。

涂层硬度试验仪应符合下列限定的特性:

质量 $100\text{g} \pm 10\text{g}$

直径 10cm

环间宽度 2.5cm

周期 在玻璃板上 $60\text{s} \pm 0.5\text{s}$ 内摆动 50 次

校正 在玻璃板上摆动 50 次后,减少 6° 的振幅从垂直方向在 $22^\circ \sim 16^\circ$ 间

硬度试验仪应装有明亮的玻璃罩,使其在操作期间不受空气流动的影响。

二、试验条件

(1)试样应在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 和 $50\% \pm 5\%$ 相对湿度下放置 40h 以上,在有争议情况下,其公差应为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 和 $\pm 2\%$ 相对湿度。

(2)试验温度及相对湿度,除非在测试方法中另有规定,通常为 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 和 $50\% \pm 5\%$ 相对湿度的标准实验室大气条件下进行,有争议时,其公差为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 和 $\pm 2\%$ 相对湿度。

三、试样准备

(1)塑料样板必须从一块平滑、均匀的薄板上切下 $50\text{mm} \times 100\text{mm} \times 0.25\text{mm}$ 的片,浮凸或不均匀的样板可以改成平滑薄板的形式。

(2)有机涂层的样板必须是涂在玻璃板上,干膜厚度为 $0.025 \sim 0.05\text{mm}$ 。

(3)根据有机涂料的类型,按所推荐的条件将涂层干燥或固化,或两者同时进行。用于本测试中的仅是那些无针孔、不开裂、无橘皮或无其他缺陷的涂层。

四、硬度仪的校正

(1)将硬度试验仪置于水平试验台的平板玻璃上进行校正。再调至水平后开始摆动仪器,使左边管上的气泡略微重叠于标记。盖上罩子,当左边管子上的气泡刚好达不到标记时,开始计数(从零开始),而右边管子上的气泡刚好达不到标记时,停止计数。

(2)硬度试验仪应在 $60\text{s} \pm 5\text{s}$ 内完成 50 次来回摆动,如果摆动次数不是 50 次,调整左边气泡管的角度,直至给出正确值。对 50 次摆动所需的时间,可以通过改变垂直螺钉上的砝码来调整。

五、测试步骤

(1)对每一种待测的塑料组成,制备两块有机涂层的样板,放置一周后测试。

(2)按硬度校正方法,测量两块涂漆样板平行于样板长度的方向的起始硬度值,来回摆动的次数乘 2,即得出相应的硬度值。

(3)在 50°C 的烘箱内,加热试样(塑料试样和涂漆试样) 30min ,小心地把温热的塑料样板放在有机涂层的表面,利用橡胶辊子保证两块样板之间均匀接触,操作应极其小心,防止在塑料样板上残留空气或灰尘粒子。

(4)用包装铝箔或其他柔软膜作为间隔材料,海绵橡胶盖住塑料样板,然后盖上玻璃

板,加上足够的砝码使质量达到 900g(包括顶部的玻璃盖板)。为加速总体温度的平衡,砝码和玻璃盖板在使用前须在 50℃温度下预热 1h。

(5)把上述压好的样板置于 50℃的烘箱内,保温 4h 后撕开,使塑料样板保留在无尘的大气中备用。

(6)按照试验条件,将涂漆样板放置 4~24h 后,采用硬度校正相同的方法,测出其硬度值。

(7)重新将样板压好,送回烘箱中,以 50℃烘烤 20h,最后再测定硬度。

六、结果计算

(1)计算开始时的平均硬度和 4h、24h 后的硬度。

(2)计算软化百分数:

$$\text{软化百分数} = [(H_0 - H) / H_0] \times 100\%$$

式中 H_0 ——未暴露样板的硬度;

H ——暴露后样板的硬度。

(3)精密度的对同一试验室内和试验室之间所测得的软化百分数,在 30%~80% 范围内,可望得到 95% 的置信度,其误差范围约为 $\pm 10\%$ 。4h 试验的误差范围一般要比 24h 的试验高一些。

第六节 涂层老化性能检验

涂层老化性能是指涂层在各种气候(如日光、风、雨、雪、雾、露、大气以及工业气体等)环境下,被老化而引起破坏的性能。所以,涂层老化性亦称耐候性,它在很大程度上反映受涂产品的使用价值。检验涂层的老化性能是涂层质量检验的重要内容之一。

涂层老化性能的检验方法,主要有大气老化和人工加速老化试验两种,前者试验结果的准确性高,但检验周期较长,后者检验周期短,但试验结果与大气老化试验有一定差距。

一、大气老化试验

涂层大气老化试验在符合一定条件的大气暴露场进行,经大气暴露试验后,通过试

样的外观检验来评定涂层的老化性能。

(一) 试验条件

1. 大气的类型

大气分为工业性大气、海洋性大气、农村大气以及城郊大气 4 类,和涂层大气暴露试验相同。

2. 气候类型

根据我国地域划分,气候分为温热带气候、亚热带气候、温带气候和寒温带气候。

3. 季节

对于自干型涂层,季节对其影响很大,一般是:

春季曝晒时,由于涂层尚未完全结实,受到温差急剧变化,涂层容易引起变形;

夏季曝晒时,强烈的紫外光照射和大量雨水冲淋,涂层会进一步破坏;

秋季曝晒时,因气温平稳,紫外光强度日趋下降,涂层有一段坚硬过程;

冬季曝晒时,随气温较低,但受霜、雪、雨水的侵蚀,涂层会受到一定程度的破坏。

所以,大气暴露时,涂层破坏程度随春、夏、秋、冬各季由强趋弱。

4. 曝晒角度(方位)

长期曝晒的角度,一般可取当地纬度。而短期曝晒时,为快速获得大气暴露试验结果,曝晒角度应作如下调整:1~6 月份采用当地纬度减去 25°曝晒;7~12 月份采用当地纬度的 0.893 倍加上 24°曝晒。

5. 试样架倾角

为了提高试样的曝晒效果,放置试样的试样架倾角一般为与水平方向成 45°角。

6. 大气暴露场环境

涂层大气老化试验的场址选择,与涂层大气暴露场要求相同。

(二) 试样制备

按照标准要求,大气老化试验的试样制备应符合以下条件:

1. 材料与尺寸

普通低碳钢板,规格为 70mm×150mm×0.8~1.5mm;LY12 铝板,规格为 70mm×150mm×1~2mm。

2. 表面处理

钢板用溶剂去油,经砂纸手工除锈后,用溶剂擦净后拭干,即可涂装。铝板可采用常温阳极氧化法进行表面处理。

3. 试样要求

制成的试样应达到表面平整、光滑、无孔隙,粗粒尽量减少。

(三) 试验方法

涂层大气老化试验的方法,基本上与涂层大气暴露试验方法相同。

(四) 结果评定

涂层大气老化试验后,对试样的结果评定内容有涂层的失光、变色、粉化、裂纹、起泡、锈蚀等方面。其评定分级标准除非另有规定外,一般可按以下标准评定。

1. 涂层失光

涂层老化试验后,采用目测法检查涂层表面的失光程度和失光百分率。

2. 涂层变色

涂层老化试验后,采用目测法检查涂层的变色程度及色差,必要时可用标准色板对比。

3. 涂层粉化

涂层老化试验后,采用粉化试验仪器或质量法、光泽法、手指法等方法,检查涂层的粉化程度。

4. 裂纹

涂层老化试验后,采用目测法检查涂层表面的裂纹深浅、密度和百分率。

5. 起泡

涂层老化试验后,采用目测法检查涂层表面的起泡大小、稠密度和分布面积。

6. 锈蚀

涂层老化试验后,采用目测法检查涂层表面的锈点多少和大小,以试样面积为 100 格,统计锈蚀的格数以百分率表示。

二、人工加速老化试验

人工加速老化试验是采用人工加速耐候性试验箱,模拟大气老化试验条件,对涂层进行老化试验的加速测试方法,具有快速测定涂层老化性的特点,但由于人工光源与自然光源的差异,试验结果仍存在一定的偏差。而另外一种大气加速老化试验法,通过反射阳光、增加日照等措施,使之与大气老化条件比较一致,从而加速测定涂层老化性能。

(一) 人工耐候性加速老化试验

该法适用于漆膜加速老化试验。

1. 试验仪器:人工加速老化试验采用人工加速耐候性试验箱进行,主要测试条件有:光源为 6kW 水冷管式氙灯,样板与光源距离为 35~40cm,稳定装置采用磁饱和稳定器或

其他稳压装置,试验用水为氙灯冷却用蒸馏水循环,降雨用离子交换树脂净化水。

2. 试验条件:工作室空气温度为 $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$;相对湿度为 $70\% \pm 5\%$;降雨周期为每小时降雨 12min;特殊用途漆膜可根据使用环境不同,按产品标准选择试验条件。

3. 试样准备:与大气老化试验的试样准备相同。

4. 试验步骤:将按规定制备好的试样,置于样板夹具架后,插入耐候性试验箱转鼓上。然后按照仪器说明书规定开动仪器,控制试验温度、湿度、降雨周期等条件进行试验。

5. 试验开始阶段,每隔 48h 停机检查一次,192h(8天)后每隔 96h 停机检查一次。每次停机检查后,试样上下位置互换。终止指标应根据各种漆膜老化破坏程度及具体要求而定。一般当漆膜达到破坏程度符合产品标准评定中“差级”的任何一项时为止。

6. 结果评定:经人工加速老化试验后的试样,从耐候性试验箱取出,用毛巾擦干背面的水迹,正面朝上置于试验台上晾干后,进行检查与评级。也可按照大气老化试验结果的各项规定评级。

(二)大气加速老化试验

1. 试验准备

大气加速老化试验检验涂层老化性能,是采用大气加速老化机进行。

大气加速老化机是利用一个能随太阳旋转的框架,框架上有 10 块 $150\text{mm} \times 1500\text{mm}$ 铝板作为反射镜,每块反射镜将太阳光反射集中到一条 $150\text{mm} \times 1500\text{mm}$ 的试样架上。反射镜的铝板是采用经电抛光的镜面反光体,它能反射 85% 的可见光和 70% ~ 81% 的紫外光。

试验架上方装有鼓风机,使试样表面温度与朝南方向 45° 角的曝晒温度相接近,试样架下面设有喷水管,定时对试样喷出蒸馏水,使涂层进一步加速老化速度。

由于试验直接利用自然光照射,消除了人工光源的差别,而且随着反射强度的增大及日照时间的增加,起到加速涂层老化而缩短试验周期的作用。经试验证明,大气加速老化试验的结果,其老化速度相当大气老化试验时,朝南 45° 角曝晒结果的 6 ~ 12 倍,所以可取得较理想的效果。

2. 试样准备

与大气老化试验的试样准备相同。

3. 测试方法

将试样(通常每一品种用两块样板)在试验前仔细检查并记录其原始状态后,按要求

置于大气加速老化机的试样架上。然后按照设备的使用说明书规定要求,启动设备,开启喷射泵,在规定的温度、湿度等条件下对试样进行老化试验。

试验的终止指标应根据漆膜的老化破坏程度及具体条件而定。

4. 结果评定

参照大气老化试验结果评定方法进行。

第八章 镀层质量检验

第一节 锌镀层质量检验

一、质量要求

(一)外观

1. 颜色

- (1) 锌镀层应是稍带浅蓝色调的银白色；
- (2) 钝化的锌镀层应是带有绿色、黄色和紫色色彩的彩虹色；
- (3) 五酸钝化的锌镀层应是均一的草绿色；
- (4) 氧化的锌镀层应是均一的蓝黑色；
- (5) 磷化的钟镀层应是细晶结构的浅灰色。

2. 结晶

锌镀层结晶应均匀、细致。

3. 允许缺陷

- (1) 轻微的水印；
- (2) 由于零件表面状态不同，同一零件上有不均匀的颜色和光泽；
- (3) 在复杂或大型零件的边、棱角处有轻微粗糙，但不能影响装配；
- (4) 对于除氢前钝化的零件，除氢前后的钝化膜颜色有所差别；

- (5) 钝化膜有轻微的局部擦伤或点状损伤；
- (6) 不可避免的轻微的夹具印；
- (7) 焊缝处镀层发暗、发黑，锡铅焊缝处镀层起泡；
- (8) 锌镀层磷化后，同一零件上磷化膜结晶不一致；
- (9) 局部镀锌的零件

a. 允许镀层界限向任一方向位移 1mm，在镀层表面交界处的倒角、槽、圆弧允许无镀层；

b. 一个零件要求多种镀层时。镀层界限允许向任一方向位移 2mm，但发蓝和镀锌的界限只允许发蓝膜向镀锌层方向位移，镀铬和镀锌的界限只允许铬层向镀锌层方向位移。

注：有特殊要求的零件，其界限位移值由零件图纸或工艺件注明。

4. 不允许缺陷

- (1) 镀层粗糙、烧焦、麻点、黑点、起泡、脱落；
- (2) 树枝状、海绵状和条纹状的镀层；
- (3) 局部无镀层（技术文件规定处除外）；
- (4) 可擦去的疏松钝化膜或呈深黄色、棕色和褐色的钝化膜；
- (5) 成片的淡白色钝化膜；
- (6) 五酸钝化膜呈深灰色、彩虹色或淡黄色；
- (7) 未洗净的盐类痕迹。

(二) 厚度

1. 主要表面厚度

在主要表面上能被直径为 19mm 的球接触的部分，锌镀层应达到图纸或技术文件的规定。

2. 小工件上镀层的厚度

在工件的主要表面小于 100mm^2 的情况下，应按规定的方法测定平均厚度值。

3. 局部表面厚度

在直径为 19mm 的球触及不到的零件表面，镀层厚度不要求（特别要求由技术文件另行规定）。

4. 孔、槽、缝内表面镀层厚度

孔、槽或缝的内表面，深度小于或等于 1 倍直径（或宽度）的部分，镀层厚度不作规定，深度大于 1 倍直径（或宽度）部分，允许无镀层，有特殊要求的孔、槽、缝内表面镀层厚度由技术文件规定。

注 螺纹孔和经吹砂的孔、槽、缝允许按规定降低一半。

(三) 结合力

检验镀锌层结合力时,镀层不应起泡、起皮或脱落。

(四) 耐蚀性

镀锌层按进行盐雾腐蚀试验,耐腐蚀性应达到下述的规定:彩色钝化的镀锌层,盐雾腐蚀试验出现白色腐蚀产物的最短时间不低于 72h。镀锌层的耐蚀性,盐雾腐蚀试验 336h 不得出现红色腐蚀产物。

(五) 氢脆性

抗拉强度 $\sigma_b \geq 124 \text{ MPa}$ 的钢的关键件、重要件进行镀锌时,应满足缺口拉伸延迟破坏试验,破断时间大于 200h。

二、验收规则与检验方法

(一) 外观检验

1. 验收规则

关键及重要零件应 100% 进行检查。其它零件按抽样进行检查。

2. 检验方法

在天然散射光线或无反射光的白色透射光下进行目视检验。光的照度应不低于 300lx(即相当于零件在 40W 日光灯下距离 500mm 处的光照度)。

必要时可用 3 ~ 5 倍放大镜检查。

(二) 厚度检验

1. 验收规则

(1) 关键及重要零件应 100% 进行检验,其它零件按抽样检验。镀层厚度检验可以在与零件同类材料同槽电镀的试样上进行。

(2) 镀层厚度测量的部位原则上应选择零件(或试样)外露表面的相对中间部位,以及零件的工作、配合表面或有特殊要求的部位。

(3) 测量厚度时,至少测量不同位置的三点,任一点的测量值都应在规定厚度范围之内取其平均值作为厚度值。

2. 检验方法

镀层厚度的测量按下述方法之一进行。

(1) 显微镜测量法 按 GB 6462 的要求和方法进行测量,此法作为仲裁检验方法。

(2) 磁性测量法 按 GB 4956 的要求和方法进行测量。

(3) 阳极溶解库化法:按 GB 4955 的要注和方法进行测量。

(4) 其它测量法:允许采用 GB 6463 中的其它测量方法测量镀层厚度。

(5) 称重法

a. 当镀件主要表面的面积小于 100mm^2 时,按 GB 9799《金属覆盖层 钢铁上的锌电镀锌层》规定的方法进行。取足够数量的镀件,使镀层的质量不小于 100mg ,镀件称量精确到 1mg ,如果镀件形状复杂,则面积应由双方商定认可,用下述规定的一种溶液的室温下退除锌镀层。

在流动水中漂洗工件,必要时刷去表面上松散的暗色沉积物,仔细干燥后称重,由下列公式计算锌镀层的厚度 d ,单位为 μm 。

$$d = \frac{m \times 10^3}{A\rho}$$

式中 m ——失去的质量, mg ;

A ——检测镀件的表面积, mm^2 ;

ρ ——锌镀层的密度,一般取 $7.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

b. 适用的退镀锌溶液

(a) 溶液

三氧化二锑 (Sb_2O_3)	20g
盐酸 (HCl $\rho \geq 1.16\text{g}/\text{ml}$)	800ml
水	200ml

(b) 溶液

三氯化锑 (SbCl_3)	32g
盐酸 (HCl $\rho \geq 1.16\text{g}/\text{ml}$)	800ml
水	200ml

溶解三氧化二锑或三氯化锑于盐酸中,再用水冲稀。

注:①以上所用化学药品为化学纯。

②配制溶液用 A 级水。

③退镀溶液现配现用一次有效。

当锌镀层在溶液(a)或(b)中完全退除时,一旦剧烈化学反应停止,应立即从溶液中取出镀件,在溶液中时间过长,基体金属可能会受到浸蚀。

溶于盐酸的三氧化二锑和三氯化锑是有毒的,勿与皮肤接触。而且在使用溶液(a)或(b)时,会释放出有毒的三氯化锑气体,应在通风柜中操作,严防吸入体内。

(三) 结合力检验

1. 验收规则

(1)当新配镀液或镀液有较大变化时,必须进行结合力检验。或连续生产时须定期检验。

(2)镀层结合力检验可在 $100\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1\text{mm}$ 或 $\phi 10\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的低碳钢镀样上进行。

2. 检验方法

(1)划痕法:在被检验的锌镀层表面钢针划 4~6 条彼此间距 1mm 的平行线,深达基体金属,再是 4~6 条垂直的平行线,划线应按同一个方向。在直线交叉处镀层不应有起皮、脱落现象。允许用 3~5 倍放大镜进行观察。

(2)摩擦抛光试验:若镀件的形状及尺寸允许时。在面积小于 6cm^2 的镀锌表面上,以一根直径为 6mm,顶端加工成平滑半球形的钢条作抛光工具,摩擦 15s,所施加的压力应在每一行程中足以擦光覆盖层,但不应削去覆盖层。结合力差时,覆盖层会起泡,继续摩擦,泡会不断增大。如果覆盖层的机械性能不良,泡可能破裂,覆盖层将从基体金属上剥离。

(四)耐蚀性检验

1. 验收规则

当新配镀液或镀液有较大变化时,必须进行耐蚀性检验。或连续生产时须定期检验。

2. 检验方法

按 HB 5362 的要求进行。

(五)氢脆性检验

1. 验收规则

当抗拉强度 $\sigma_b \geq 1240\text{MPa}$ 的钢的关键件、重要件进行镀锌时,必须进行延迟破坏试验。

2. 检验方法

按 HB5067 的要求和方法进行。

第二节 镍镀层质量检验

一、质量要求

(一)外观

1. 颜色

普通镍镀层为稍带淡黄色的银白色 ;光亮镍镀层为光亮的银白色 ;经抛光的镍镀层应有镜面般的光泽。

2. 结晶

镍镀层结晶应均匀、细致。

3. 允许缺陷

- (1) 轻微的水印 ;
- (2) 颜色稍不均匀 ;
- (3) 由于零件表面状态不同 ,在同一零件上有不均匀的光泽 ;
- (4) 零件棱角(边)处有不严重的粗糙 ,但不能影响零件的装配和镀层结合力 ;
- (5) 轻微的夹具印 ;
- (6) 锡焊缝处镀层灰暗 ,起泡。

注 :光亮镍镀层或镀镍抛光后的零件表面不允许有上述缺陷。

4. 不允许缺陷

- (1) 局部表面无镀层(技术文件规定除外) ;
- (2) 斑点、黑点、烧焦、粗糙、针孔、麻点、分层、起泡、起皮、脱落 ;

注 :特殊情况下使用的零件 ,镍镀层产生的针孔、麻点由工厂自订检验标准。

- (3) 条状、树枝状、海绵状的镀层 ;
- (4) 灰色的镀层 ;
- (5) 水洗净的盐类痕迹。

(二) 厚度

1. 主要表面厚度

在主要表面上能被直径为 19mm 的球接触的部分 ,镍镀层和底镀层的厚度应符合图纸和技术文件的规定。

2. 局部表面厚度

在直径为 19mm 的球触及不到的零件表面 ,镀层厚度不要求(特殊要求由技术文件另行规定)。

3. 孔、槽、缝内表面厚度

在孔、槽、缝内表面 ,深度小于或等于 1 倍直径(或宽度)的部分 ,镀层厚度不作规定 ;深度大于 1 倍直径(或宽度)的部分允许无镀层。有特殊要求的孔、槽、缝内表面的镀层厚度由技术文件规定。

(三) 结合力

检验镍镀层结合力时 ,镀层不应起皮或脱落。

(四) 氢脆性

抗拉强度 $\sigma_b \geq 1240 \text{MPa}$ 的钢的关键件、重要件进行镀镍时,应满足缺口拉伸延迟破坏试验,破断时间大于 200h。

二、验收规则和检验方法

(一) 外观检验

1. 验收规则

关键和重要零件应 100% 检验;一般零件按 GB 12609 进行。

2. 检验方法

应在天然散射光线或无反射光的白色透射光线下以目视方法检验光的照度不应低于 300l_x 。

必要时允许用 3~5 倍放大镜检验。

(二) 厚度检验

1. 验收规则

(1) 关键和重要零件应 100% 检验,其它零件按抽样检验。

镀层厚度检验。要以在与零件同类材料、同槽电镀的试样上进行。

(2) 测量的部位原则上应选择零件(或试样)的外露表面的相对中间部位。以及零件配合、工作表面或有特殊要求的部位。

(3) 测量镀层厚度时,至少测量不同位置三点,任一点的测量值都应在规定范围内,取平均值作为厚度值。

2. 测厚方法

按下述方法之一进行。

(1) 阳极溶解库仑法:按 GB 4955 的要求和方法进行。

(2) 量具测量法:选用通用或专用量具,测量镀前、镀后零件同一位置的尺寸之差得出镀层厚度。

(3) 显微镜测量法:按 GB 6462 的要求和方法进行测量。此法作为仲裁检验方法。

(4) 其它测量方法:也可按 GB 6463 选择其它方法进行测量。

(三) 结合力检验

1. 验收规则

(1) 当新配槽液或镀液有较大变化时,必须进行结合力检验,连续生产时须定期检验;

(2) 镀层结合力可以在 $100\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1\text{mm}$ 或 $\phi 10\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的低碳钢或与零件相同材料试样上进行。

2. 检验方法

按下述方法之一进行。

(1) 弯曲法: 将受检验的零件或试件用钳子夹紧, 反复弯曲 180° (向两面各弯曲 90°), 直至断裂; 或将零件(试样)沿等于板格厚度的轴反复弯曲 180° 。直至基体断裂。此时镀层不应与基体分离。

(2) 划线格法、缠绕法、锉刀法、磨擦抛光法等检验法。

(四) 氢脆性检验

1. 验收规则

抗拉强度 $\sigma_b \geq 1250\text{MPa}$ 的钢的关键件、重要件进行镀镍时, 必须进行延迟破坏试验。

2. 检验方法

按 HB 5067 的要求和方法进行。

第三节 铜镀层质量检验

一、质量要求

(一) 外观

1. 颜色

应为浅红色或玫瑰红色。钝化后的铜镀层为亮浅红色。

2. 镀层结晶

应均匀、细致。

3. 允许缺陷

(1) 颜色稍微不均匀;

(2) 轻微水印;

(3) 在复杂或大型零件的边、棱角处有轻微的粗糙, 但不得影响装配和镀层结合力;

(4) 焊接处镀层发暗;

(5) 作为防渗碳、防渗氮、防氰化、防脱落碳的铜镀层粗糙和变色;

(6)要求局部镀铜的零件,其交界线允许向任一方向位移 1 毫米。在镀层表面交界处的倒角、槽、圆弧允许无镀层。

4. 不允许缺陷

- (1)黑点、烧焦、粗糙、毛刺、起泡、起皮和脱落;
- (2)树枝状、条纹状和海绵状镀层;
- (3)局部无镀层(工艺文件规定处除外);
- (4)影响产品质量的机械损伤;
- (5)未洗净的盐类痕迹。

注:在零件保存过程中,因铜镀层氧化而引起的发暗,如不影响使用,不作返修依据。

(二)厚度

1. 镀层厚度应符合图纸和工艺文件规定。

2. 关于孔、槽、缝内表面镀层厚度的规定:

(1)盲孔、槽或缝的内表面,深度小于或等于 1.5 倍直径(或宽度)的部分,镀层厚度不作规定,深度大于 1.5 倍直径(或宽度)的部分,允许无镀层;

(2)通孔的内表面,深度小于或等于 2 倍直径(或宽度)的部分,镀层厚度不作规定;深度大于 2 倍直径(或宽度)的部分,允许无镀层;

(3)防止渗碳、渗氮、氰化的零件孔、槽、缝的镀覆深度由工艺文件规定。

(三)结合力

按后边所述检验方法检验铜镀层的结合力时,镀层不应起泡、起皮或脱落。

(四)孔隙率

按后边所述检验方法检验铜镀层的孔隙率时,防渗碳、防渗氮、防氰化的铜镀层应无孔。

二、验收规则与检验方法

(一)外观检验

1. 验收规则

大型及重要零件应 100% 进行外观检验;小零件应按每批抽检(5~10)% ,其中若有一件不合格,则取双倍数量的零件复验,若仍有一件不合格,则该批零件全部退回处理。

2. 检验方法

应在天然散射光线或无反射光的白色透射光线下以目视方法进行。光照度应不低于 300 勒克斯。

必要时允许用 3 ~ 5 倍放大镜检查。

(二) 厚度检验

1. 验收规则

(1) 从每一槽的不同位置抽取 2 ~ 3 个零件进行厚度测定。若有一个零件不合格, 则取双倍数量的零件进行复验。若仍有一个零件不合格, 则该槽零件退回处理。

厚度检验可以在与零件相似的同类材料和同槽电镀的试件上进行。

(2) 检验部位: 原则上应选择在零件(或试件)的外露表面的相对中间部位, 以及零件的工作配合表面或有特殊要求的部位。

2. 测厚方法

(1) 金相法: 放大测量横断面的镀层厚度, 作为仲裁方法。

a. 仪器: 具有测微标尺的各种类型金相显微镜。建议使用的放大倍数: 200 ~ 500 倍。

b. 方法: 一般按金相专业的规定进行。

注 ①磨片前, 镀层应加以保护以防倒角。可用加镀不小于 10 微米的镍层保护, 也可用热固性或热塑性塑料镶嵌。

②试样装上夹具或镶嵌时, 应使镀层断面垂直于待测的镀层平面(垂直度偏差 10° 时测得的厚度比真实厚度约高 1.5%)。

(2) 计时液流法、通电计时液流法

a. 检验仪器: 计时液流法测厚装置(图 19-8-1), 通电计时液流法测厚装置(图 19-8-2)。

b. 仪器的准备:

在正常压力下, 当温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 时, 打开活塞 5, 30 秒内从漏斗流出的蒸馏水应为 10 ± 0.1 毫升。

为了保证这一规定的流速, 要用锉刀将毛细管 7 末端锉成需要的口径, 并用金刚砂纸打光。

将配好的溶液(见 e)倒入漏斗 4 中至容量的 $3/4$, 拧开活塞 5, 流满滴管 7, 用橡皮塞 3 塞紧漏斗。再拧开活塞 5, 直至空气泡通过玻璃管 2 开始均匀地进行入漏斗, 此时表明漏斗内压力已稳定。

当发现滴管 7 内或乳胶管 6 内有气泡时, 应打开活塞 5, 挤压乳胶管 6, 将气泡赶出。

c. 受检零件的准备: 零件被检验的部位用氧化镁除油, 然后用自来水冲洗干净, 并用热空气吹干。也可用蘸有酒精的棉花球除油。

直接从镀槽中取出的零件, 检验前可不必除油。

被检验部位与其他部分用漆或蜡隔开,以防试液漫流。

检验前应将零件置于检验室内,使零件温度与室温相同。

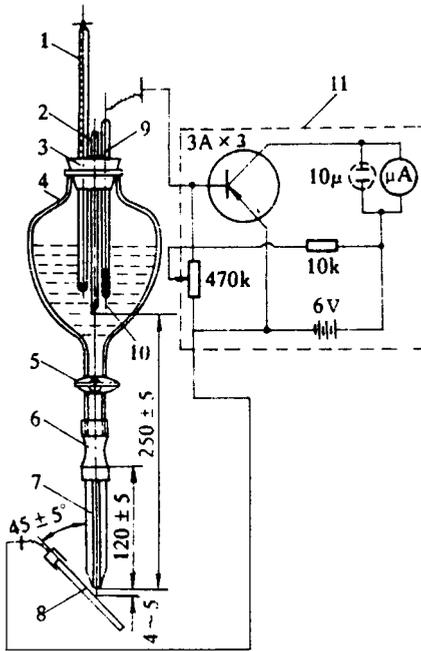


图 19-8-1 计时液流法测厚装置

- 1—温度计 2—通气玻璃管 3—橡皮塞 4—分液漏斗(500~1000毫升);
5—活塞 6—乳胶管 7—毛细管 8—试件

d. 检验方法 将零件放在滴管 7 下,使受检表面距滴管口端 4~5 毫米,零件表面与水平面的夹角为 $45 \pm 5^\circ$ 。

打开活塞 5,同时开动称表,当受检部位开始显露基体金属颜色(基体为耐热合金时为白色,锌合金为黑色)时即为终点,立即停止秒表,同时关闭活塞,记录显示终点的时间和溶液温度。

通电计时液流法操作与计时液流法相同,但打开活塞 5 的同时应接通电路、开动秒表。当微安表指针发生偏转(基体为钢时指针向逆时针方向偏转)的瞬间即是终点,记录显示终点的时间。

e. 试液成分:

氯化铁 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 克/升
硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100 克/升

注：试液用蒸馏水配制，所用试剂为化学纯，试液只使用一次。

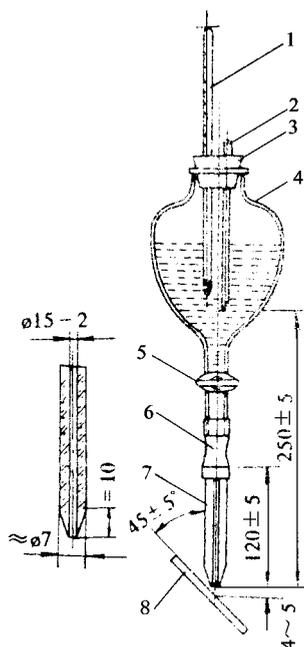


图 19-8-2 通电计时液流法测厚装置

1—温度计 2—通气玻璃管 3—橡皮塞 4—分液漏斗
(500~1000 毫升) 5—活塞 6—乳胶管 7—毛细管 8—试件；
9—封有铂丝的(水银)玻璃管 10—铂丝 11—放大器

f. 厚度计算：将三次或三次以上测得的时间平均值入下列公式，计算铜镀层厚度：

$$H = h_t \cdot t \text{ (微米)}$$

式中 H ——镀层的局部厚度(微米)。

h_t ——一秒钟溶解的镀层厚度。即温度系数(见表 19-8-1)。

t ——显示终点的时间(秒)。

表 19-8-1 1 秒钟所溶解的铜镀层厚度(h_t 值)

μm

温度(℃)	5	6	7	8	9	10	11	12	13
h_t 值	0.502	0.535	0.560	0.585	0.614	0.640	0.668	0.695	0.721
温度(℃)	14	15	16	17	18	19	20	21	22
h_t 值	0.755	0.788	0.825	0.860	0.895	0.934	0.975	1.020	1.065
温度(℃)	23	24	25	26	27	28	29	30	31

温度(℃)	5	6	7	8	9	10	11	12	13
h_t 值	1.099	1.163	1.220	1.266	1.333	1.389	1.429	1.471	1.505
温度(℃)	32	33	34	35	36	37	38		
h_t 值	1.560	1.610	1.665	1.715	1.770	1.830	1.900		

从酸性镀铜液中镀得的铜镀层,应加入校正系数 0.9,其计算公式如下:

$$H = 0.9 h_t \cdot t \text{ (微米)}$$

(3)千分尺测量法:使用精确到 2 微米的千分尺(表),测量镀前、镀后零件的同一位置尺寸之差,从而计算出镀层厚度。

(4)仪器测量法:允许使用误差小于 $\pm 10\%$ 的库仑(阳极溶解)测厚仪、磁性测厚仪、涡流测厚仪等测量铜镀层厚度。

(三)结合力检验

1. 验收规则

结合力检验可定期或按批抽查。检验次数可按工厂规定执行。检验时,抽取 2~3 个零件进行试验,若有一个零件不合格,再取双倍数量的零件复验,若仍有一个零件不合格,则除该批零件需返修外,并应采取措施。上至检验结合力合格为止。

2. 检验方法

(1)弯曲法

弯曲法适用于镀铜的薄板零件。将被检零件或试件用钳子夹紧,反复弯曲 180° (向两个方向各弯曲 90°)直至断裂;或将零件沿一直径等于板材厚度的轴反复弯曲 180° ,直到基体金属折断,此时铜镀层不应从基体金属分离、脱落。用 5 倍放大镜检查时,基体金属或镀层虽发生龟裂,但不起皮或脱落,则镀层结合力仍算合格。

(2)刷光法

用刷光检验结合力时,允许使用各种型号的刷光机。刷光轮用直径 0.1~0.3 毫米的黄铜丝制成。转数为 1500~2000 转/分。刷光时间为 15 秒。刷光后,被刷表面不应起皮、起泡或脱落。

(3)划痕法

在被检验的镀层表用钢针划 4~6 条彼此间距 1 毫米的平行线,深达基体金属。再划 4~6 条与此垂直的平行线。划线时应按同一个方向。在上线交叉处,镀层不应有起皮或脱落现象。

(4)挤压法

- a. 范围 适用于铆接、挤压等小零件。
- b. 操作方法 将被检验的零件用虎钳夹紧、挤扁,此时挤扁处镀层不应起反、脱落。基体金属或镀层虽发生龟裂,但不起皮或脱落,则镀层结合力算处合格。

(四) 孔隙率检验

1. 验收规则

用于防渗碳、防渗氮、防氰化的铜镀层应 100% 检验孔隙度,并应在零件出槽后立即进行。

2. 检验方法

(1) 贴滤纸法

贴滤纸法适用于测量表面允许贴滤纸的零件。将滤纸浸渍在下列成份的溶液中:

铁氰化钾 $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 克/升

氯化钠 NaCl 20 克/升

将浸有上述溶液的滤纸贴到才出槽的零件中经过除油并用蒸馏水洗净吹干的零件上,使滤纸和零件表面无空隙。保持 20 分钟,然后揭下滤纸。印在划有平方厘米的格子的玻璃板上,观察格子内滤纸上出现的蓝色斑点数。

(2) 浸渍法

浸渍法适用于任何尺寸和形状的零件。检验时将零件浸渍在下述溶液中:

铁氰化钠 $K_3[Fe(CN)_6]$ 10 克/升

氯化钠 NaCl 15 克/升

动物胶 20 克/升

零件在上述溶中保持 5 分钟后取出观察。根据零件上出现的颜色斑点计算铜镀层的孔隙率。钢零件镀铜层气孔上呈蓝色斑点。

注:试液用蒸馏水配制,所用试剂为化学纯。

第四节 银镀层质量检验

一、质量要求

(一) 外观

1. 颜色 银镀层应为银白色;经抛光的表面有镜面般的光泽;光亮银镀层为亮银白

色,硬银镀层和钝化的银镀层应为稍带浅黄色调的银白色,镀氢氧化铍的银镀层应为透明的或稍带彩虹色调的银白色。

2. 镀层结晶应细致、均匀。

3. 允许缺陷

(1)由于零件表面状态不同,同一零件上有不均匀的颜色和光泽;

(2)轻微的水印;

(3)锡焊缝处有少量发黄、发暗或起泡;

(4)要求局部镀银的零件在镀与不镀的分界面向任一方向位移 1 毫米(工艺文件规定除外)。

注:经抛光的镀银零件工作表面上不允许有以上(1)(2)缺陷。

4. 不允许缺陷

(1)粗糙、黑点、斑点、烧焦、起泡、起皮或脱落;

(2)树枝状、海绵状和条纹状的镀层;

(3)局部无镀层(工艺文件规定处除外);

(4)镀氢氧化铍的表面有用手指能擦掉的白色粉状物;

(5)未洗净的盐类痕迹。

(二)厚度

1. 银镀层和底镀层厚度应符合图纸和工艺文件规定。

2. 关于孔、槽、缝内表面镀层厚度的规定

(1)盲孔、槽或缝的内表面,深度小于或等于 2 倍直径(或宽度)的部份,镀层厚度不作规定;深度大于 2 倍直径(或宽度)的部份,允许无镀层;

(2)通孔的内表面,深度小于或等于 3 倍直径(或宽度)的部份,镀层厚度不作规定;深度大于 3 倍直径(或宽度)的部份,允许无镀层。

注:有特殊要求的孔、槽、缝的镀覆深度由工艺文件规定。

(三)结合力

按后边所述方法检验,镀层不应起泡、起皮或脱落。

(四)抗硫性

按后边所述“抗硫性检验”方法进行检验,镀层不应变色。

二、验收规则和检验方法

(一)外观检验

1. 验收规则

大零件和重要零件 100% ;小零件则应每批(或槽)抽取(5~10)%进行检验,其中若有一个零件不合格,则取双倍数量的零件进行复验,若仍有一个零件不合格,则该批零件退回处理。

2. 检验方法

外观检验应在天然散射光线或无反射光的白色透射光线下以目视方法进行。光照度应不低于 300 勒克斯。

(二)厚度检验

1. 验收规则

每工作班至少检查一次,检查时从同一槽中不同位置抽取 2~3 个零件进行厚度测定。其中若有一个零件不合格,则取双倍数量的零件进行复验,若仍有一个零件不合格,则该槽零件退回返修。

厚度检验可以在与零件同类材料、同槽电镀的试件上进行。

检验时,原则上应选择在零件(或试件)的外露表面的相对中间部位,以及零件的配合、工作表面,或有特殊的部位。

底镀层厚度按相应标准进行检验。

2. 测厚方法

(1)金相法

放大检查横断面的镀层厚度,作为仲裁法使用。

a. 仪器:具有测微标尺的各种类型的金相显微镜。建议使用的放大倍数:200~500 倍。

b. 方法:一般按金相专业的规定进行。

注 ①磨片前,应加镀不少于 10 微米的其它镀层进行保护,也可以用热固性或热塑性塑料镶嵌的办法进行保护。

②试样装上夹具或镶嵌时,应使断面垂直于待测的镀层平面(垂直度偏差 100 测得的厚度比真实厚度约高 1.5%)。

(2)计时液流法

a. 检验仪器:计时液流法测厚装置见图 19-8-1,通电计时液流法测厚装置见图 19-8-2。

b. 仪器的准备:

在正常压力下,当温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 时,打开活塞 5,30 秒内从漏斗中流出的蒸馏水应为 10 ± 0.1 毫升。

为了保证这一规定的流速,可用锉刀将毛细管 7 末端锉成需要的口径,并用金刚砂纸打光。

将配好的溶液(配方见 c) ,倒入漏斗 4 中至容量的 3/4 ,拧开活塞 5 ,流满滴管 7 ,用橡皮塞 3 塞紧漏斗。再拧开活塞 5 ,直至空气泡通过玻璃管 2 开始均匀地进入漏斗。此时表明漏斗内压力已稳定。

当发现滴管 7 内或乳胶管 6 内有气泡时 ,应打开活塞 5 ,挤压乳胶管 6 ,将气泡赶出。

c. 溶液配方 :

碘化钾 KI	250 克/升
碘 I ₂	7.5 克/升

试液用蒸馏水配制 ,所用试剂为化学纯 ,试液只使用一次。

d. 受检零件的准备 :

被检验的部位用氧化镁或蘸有酒精的棉花球除油。直接从镀槽中取出的零件不必除油。清洗干燥后 ,即可测量镀层厚度。

被检部位与其他部位用漆或蜡隔开 ,以防试液漫流。

检验前应将零件置于检验室内 ,使零件温度与室温相同。

e. 检验方法 :

采用计时液流法测量镀层厚度时 ,先将零件放在滴管 7 下 ,使受检表面距滴管口端 4 ~ 5 毫米 ,零件表面与水平面的夹角为 $45 \pm 5^\circ$ 。

打开活塞 5 ,同时开动秒表 ,当受检部位开始显露基体金属时即为终点 ,立即停止秒表 ,同时关闭活塞 ,记录显示终点的时间。

通电计时液流法操作与计量液流法操作相同。但打开活塞 5 的同时应接通电路。开动秒表。当微安表指针发生偏转的瞬时即为终点 ,记录显示终点时间。

f. 厚度计算 :将三次或三次以上测得的时间平均值 ,代入下列公式计算镀层厚度 :

$$H = h_t \cdot t \text{ (微米)}$$

式中 H ——镀层的局部厚度(微米)。

h_t ——一秒钟溶解的镀层厚度 ,即温度系数(见表 19-8-2)。

t ——显示终点的时间(秒)。

表 19-8-2 1 秒钟溶解的镀层厚度(h_t 值)

温度℃	14	15	16	17	18	19	20	21
h_t 值	0.320	0.340	0.355	0.367	0.380	0.390	0.403	0.413
温度(℃)	22	23	24	25	26			
h_t 值	0.420	0.431	0.439	0.450	0.460			

(3) 重量法

重量法适用于测量重量不超过 200 克,且能准确测量出表面面积的零件(或试件)上银镀层的平均厚度。

- a. 仪器:感量为 0.1 毫克的分析天平。
- b. 方法:称量零件(或试件)镀前、镀后的零件重量,按下式计算:

$$H = \frac{(W_2 - W_1) \times 1000}{10.5S} \text{ (微米)}$$

式中 H ——镀层厚度(微米)。

W_1 ——镀前零件或试件的重量(克)。

W_2 ——镀后零件或试件的重量(克)。

S ——镀层表面面积(厘米²)。

注:①每一平方米上增加 1 克重量时,镀层厚度增加 9.5 微米。

②被测厚零件(或试件)镀前不允许强腐蚀。

(4) 千分尺测量法

- a. 仪器:准确到 2 微米的千分尺(表)。
- b. 方法:测量镀前镀后的尺寸差得出。镀前镀后应在同一位置上测量,并应尽可能选择零件尺寸精度和光洁度高的部位。

注:被测厚的零件(或试件)镀前不允许强腐蚀。

5) 仪器测量法:使用误差不大于 $\pm 10\%$ 的磁性测厚仪、涡流测厚仪或库仑(阳极溶解)测厚仪测量镀层厚度。

(三) 结合力检验

1. 验收规则

结合力检验可定期或按批抽查。检验次数根据工厂规定执行。检验时,抽取 1~2 个零件进行检验,若有一个零件不合格,再取双倍数量的零件复验,若仍有一个零件不合格,则除该批零件需返修外,并应采取措施,直至检验结合力合格为止。

结合力的检验可在与零件相同材料、相同表面状态并同槽电镀的试件上进行。

2. 检验方法

结合力的检验方法应根据零件的几何形状和用途来选择。

(1) 弯曲法

弯曲法适用于薄板状零件。

操作方法:将被检验的零件用钳子夹紧,反复和弯曲 180° (向两面各弯曲 90°),直至断裂,或将零件沿一直径等于板材厚度的轴反复弯曲 180° ,直至基体金属折断,此时,镀

层不应与基体金属分离,用 5 倍放大镜检查断面时,基体金属或镀层虽发生龟裂。但不起皮或脱落,则镀层结合力仍算合格。

(2) 缠绕法

缠绕法适用于丝材零件和弹簧件。

a. 直径 1 毫米以内的金属丝材,将其缠绕在等于 3 倍直径的轴上;直径 1 毫米以上的金属丝材,将其缠绕在直径相同的金属轴上。绕成紧密靠近的 10 ~ 15 个线圈。检查线圈表面的镀层,不应出现起皮、脱落现象。

b. 用直径小于 1 毫米的金属丝制成的弹簧,镀后将其完全拉直进行检验;用直径大于 1 毫米的金属丝制成的弹簧,镀后将其拉长到弹簧长度的 2 倍进行检查。被检表面不应出现镀层起皮、脱落现象。

注:对于拉直有困难的弹簧,允许用其它方法检查结合力。

(3) 刷光法

用刷光法检验结合力时,允许使用各种型号的刷光机。刷光轮用直径 0.1 ~ 0.3 毫米的黄铜丝制成,转速为 150 ~ 2800 转/分,刷光时间为 15 秒钟。刷光后,被刷表面镀层不应起皮、脱落或起泡。

(4) 加热法:

将被检验的零件按规定的温度(见表 19 - 8 - 3)放入恒温箱或空气炉中,保持 1 小时。然后取出放入冷水中骤冷,目视检查,镀层不应起泡或脱落。

陶瓷零件的银镀层、不锈钢的镀铜—镀银层,加热 $200 \pm 10^{\circ}\text{C}$,保持 1 小时,然后在空气中冷却,目视检查镀层表面,不应出现起泡或脱落。

表 19 - 8 - 3 试验结合力的加热温度

基体金属材料	加热温度(°C)
钢	300 ± 10
铜及铜合金	250 ± 10
钛及钛合金	210 ± 10
铝及铝合金	190 ± 10

注:①用低熔点焊料焊接的零件,不允许用加热法检验结合力。

②加热温度对零件的材料性能有影响,则该零件试验后应报废。

(5) 挤压法:

a. 范围:适用于铆接、挤压等小零件。

b. 操作方法:将被检验的零件用虎钳夹紧、挤扁,此时挤扁处镀层不应起皮、脱落。

基体金属或镀层虽发生龟裂,但不起皮或脱落,则镀层结合力仍算合格。

(四) 抗硫性检验

1. 验收规则

对要求进行抗硫性检验的零件按批抽查。从每批中抽 2~3 个零件进行检验,若有一件不合格,则整批零件退回处理。

允许用与零件同类材料、相同电镀工艺的试样进行抗硫性检验。

2. 检验方法

在 1% 硫化钠溶液中,温度控制在 15~25℃ 的条件下。浸渍 30 分钟,银层表面不应变色。

注:硫化钠纯度为三级试剂。

第五节 金属镀层试纸鉴定法

此法主要应用于定性鉴定金属电镀层的类别,特别对鉴定某些精密零件和仪表上的镀层有很大的实用价值。该方法具有迅速、简便、准确和不易损坏金属镀层等优点。

一、金镀层鉴定方法

1. 外观:金色。

2. 溶剂:王水。

3. 鉴定步骤:在被鉴定的物体表面上,用玻璃棒蘸王水轻轻擦拭一下,然后将预先用 HO_2 水溶液(5%)浸过的滤纸条放在被鉴定的物体表面上,出现暗黑色即示金镀层。

二、铝镀层鉴定方法

1. 外观:亮白色。

2. 溶剂:40% NaOH 溶液。

3. 鉴定步骤:在被鉴定的物体表面上,用玻璃棒蘸 40% 的 NaOH 擦拭一下。然后将预先用茜素红 S 酒精溶液(1%)浸过的滤纸条放在被鉴定的物体表面上,再滴加一滴氨水,待氨水挥发后,出现茜素铝的红色即示铝镀层。

三、铁镀层鉴定方法

1. 外观 :白色稍带微黄色。

2. 溶剂 :HCl(1.19)

3. 鉴定步骤 :在被鉴定的物体表面上 ,用玻璃棒蘸 HCl(1.19)擦拭一下 ,然后将预先用 $KFe(CN)_6$ 溶液(5%)浸过的滤纸条放在被鉴定的物体表面上 ,出现蓝色(腾氏蓝)即是铁镀层。

四、锡镀层鉴定方法

1. 外观 :灰色。

2. 溶剂 :HCl(1.19)

3. 鉴定步骤 :在被鉴定的物体表面上 ,用玻璃棒蘸 HCl(1.19)擦拭一下 ,然后将预先用 $(NH_4)_2MoO_4$ 水溶液(5%)浸过的滤纸条放在被鉴定的物体表面上 ,现出深或浅蓝色(钼 . 蓝) ,如再加一滴 NH_4CNS 溶液(5%)则又出现红色即示锡镀层。

五、镍镀层鉴定方法

1. 外观 :银白色稍带浅黄色。

2. 溶剂 : HNO_3 (1.42)

3. 鉴定步骤 :在被鉴定的物体表面上 ,用玻璃棒蘸 HNO_3 (1.42)擦拭一下 ,然后将预先用丁二肟乙醇溶液(1%)浸过的滤纸条放在被鉴定的物体表面上 ,再加一滴氨水 ,出现鲜红色即示镍镀层。

六、铜镀层鉴定方法

1. 外观 :铜镀层 :紫红色。黄铜镀层 :亮黄色。

2. 溶剂 : HNO_3 (1.42)

3. 鉴定步骤 :在被鉴定的物体表面上 ,用玻璃棒蘸 HNO_3 (1.42)擦拭一下 ,然后将预先用铜试剂(5%)浸过的滤纸条 ,滴加一滴环己酮溶液 ,放在被鉴定的物体表面上 ,出现棕黄色即示铜镀层。

七、铬镀层鉴定方法

1. 外观 :银白色稍带浅蓝色。

2. 溶剂 :HCl(1.19)

3. 鉴定步骤 :在被鉴定的物体表面上 ,用玻璃棒蘸 HCl(1.19)擦拭一下 ,加一滴 H_2O_2 水溶液(5%) ,然后将预先用联苯胺醋酸溶液(5%)浸过的滤纸条 ,放在被鉴定的物体表面上 ,出现蓝色即示铬镀层。

八、银镀层鉴定方法

1. 外观 :银白色。

2. 溶剂 : HNO_3 (1.42)及 1:1。

3. 鉴定步骤

方法 I :在被鉴定的物体表面上 ,用玻璃棒蘸 HNO_3 (1.42)擦拭一下 ,然后将预先用 $Mn(NO_3)_2$ 或 $MnSO_4$ 溶液(5%)浸过的滤纸条 ,放在被鉴定的物体表面上 ,再加一滴 NaOH 溶液(40%)出现黑色即示银镀层。

方法 II :在被鉴定的物体表面上 ,用玻璃棒蘸 1:1 HNO_3 擦拭一下 ,然后将预先用 K_2CrO_4 溶液(5%)浸过的滤纸条 ,放在被鉴定物体表面上 ,出现砖红色即为银镀层。

九、铅镀层鉴定方法

外观 :灰白色。

溶剂 : HNO_3 (1.42)

鉴定步骤 :在被鉴定的物体表面上 ,用玻璃棒蘸 HNO_2 (1.42)擦拭一下 ,然后将预先用 KI 溶液(3% ~ 4%)浸过的滤纸条放在被鉴定的物体表面上。出现黄色即示铅镀层。

十、锌镀层鉴定方法

1. 外观 :灰白色。

2. 溶剂 :可直接鉴定。

第九章 氧化膜层质量检验

第一节 铝及铝合金化学氧化膜层质量检验

一、质量要求

(一)外观

1. 颜色

(1)磷酸铬酸法 :包铝板材氧化膜层为光亮彩霞色 ;铆钉的氧化膜层为浅彩霞色 ,型材和点焊组合件的氧化膜层为彩霞色。

(2)碱性铬酸盐法 :氧化膜层为半光亮的乳黄色至深灰色(铸件为深灰色)。

2. 化学氧化膜应是连续、均匀、完整的。

3. 允许缺陷

(1)铸件的砂眼处膜层颜色比其他处略浅 ;

(2)厚度小于 0.8 毫米的板材零件氧化膜颜色较淡(限于碱性铬酸盐法);

(3)铆钉氧化浸漆后膜层有轻微的擦伤和不均匀 ,但漆膜应整 ;

(4)焊缝及焊点处膜层发暗 ;

(5)由于材料和表面状态不同 ,同一零(组)件上颜色不一致。

4. 不允许缺陷

(1)局部无膜层(工艺文件规定处除外);

- (2)膜层的擦伤、划伤及过腐蚀现象；
- (3)发暗、疏松及用脱脂棉能擦掉的膜层；
- (4)无氧化膜的白点(零件与夹具接触处除外)及未洗净的盐类痕迹；
- (5)浸漆后的铆钉有粘连及带有其他脏物；
- (6)点焊的组合件有残液渗出；
- (7)焊缝及焊点处膜层发黑。

(二)耐蚀性

磷酸铬酸法氧化的膜层按后述方法耐蚀性检验时,点滴时间应符合表 19-9-1 的规定。

表 19-9-1 点滴时间标准

点滴时间 (秒)	温度(℃)					
		15~20	21~25	26~30	31~35	36~40
材料						
型材		70	50	35	10	10
包铝板材		120	70	40	30	30
铆钉		75	40	35	30	16

碱性铬酸盐法氧化的膜层不作耐蚀性检查。

管子内表面膜层不作耐蚀性检验。

所有被检验的零件应在氧化后 12 小时之内进行点滴试验。

二、验收规则和检验方法

(一)外观检验

1. 验收规则

大零件和重要零件应 100% 进行外观检验;小零件应从每槽或每批抽取 5%~10% 进行检验,其中若有一个零件不合格,则取双倍数量的零件复验,若仍有一个零件不合格,则该槽或该批零件应退回处理。

凡经化学氧化的铝管,内径小于 10 毫米(包括 10 毫米),长度超过 500 毫米(包括 500 毫米);内径大于 10 毫米,长度超过 1000 毫米(包括 1000 毫米)者,氧化后应从每批抽取 2% 的铝管(不少于 1 根)做切开检验,如不符合要求时,则应加倍复验,若再有不合格则该批零件应退回处理。

铝管长度虽未超过 1000 毫米,但形状复杂,氧化后也应从每批抽出 2% 的铝管(不

于 1 根)做切开检查,不合格的零件应退回处理。

2. 检验方法

应在天然散射光线或无反射光的白色透射光线下目视检查。光的照度应不低于 300 勒克斯(即相当于零件放在 40 瓦日光灯下 500 毫米处的光照度)。

必要时允许用 3~5 倍放大镜检验。

(二)耐蚀性检验

1. 验收规则

从槽中不同位置抽取 2~3 个零件进行膜层耐蚀性试验,其中若有一个零件不合格,则再取双倍数量的零件进行复验,若仍有一个零件不合格,则该槽零件应退回处理。

耐蚀性的点滴测定部位,可选择零件的任意一面。

2. 检验方法

(1)板材、型材零件的点滴方法:先用蜡笔或红蓝铅笔在被检表面上画出数个圈,然后将点滴溶液滴入圈内,同时启动秒表,目视或用 5~10 倍放大镜仔细观察点滴液内的气泡,当第一个气泡产生时记下时间,此时间为该槽或该批零件的点滴时间。

(2)铆钉的点滴试验方法:用滴管把点滴溶液滴于铆钉头部,同时启动秒表,然后目视或用 5~10 倍放大镜仔细观察点滴液内的气泡,当第一个气泡产生时记下时间,此时间为该槽铆钉的点滴时间。

(3)点滴试验溶液成分:

氢氧化钠	NaOH	(化学纯)	2 克
甘 油		(1.127)	12.5 毫升
蒸 馏 水		稀释至	50 毫升

注 ①溶液配制后温度有增高现象,待冷却至室温才能进行点滴试验。

②点滴溶液应密闭保存,使用有效期限为一周。

第二节 镁及镁合金化学氧化膜层质量检验

一、质量要求

(一)外观

1. 颜色

镁合金化学氧化膜层的颜色取决于材料牌号、热加工工艺(锻、铸、热处理)、表面加工状态、氧化工艺规范和氧化次数等。具体颜色由各单位控制。

2. 镁合金化学氧化膜层应连续、均匀。

3. 允许缺陷

(1)同一零件上由于表面状态不同有不同的颜色；

(2)轻微的水印；

(3)零件与夹具接触处无氧化膜；

(4)由于合金成份偏析而引起的斑痕和白点。

4. 不允许缺陷

(1)局部无膜层(工艺文件规定处除外)；

(2)零件过腐蚀；

(3)用脱脂棉可擦去的疏松氧化膜(烘烤后的零件除外)；

(4)未洗净的盐类痕迹。

(二)耐蚀性

按前述方法检验化学氧化膜腐蚀性时,因材料和氧化工艺不同,其耐蚀性应符合表 19-9-2~表 19-9-7 所规定的时间。

表 19-9-2 醋酸法氧化膜层耐蚀时间标准

时 间 (秒) 材 料	温度(℃)					
	15	20	25	30	40	
ZM-1	26	21	13	12	10	9
ZM-2	26	21	18	15	11	9
ZM-3	22	17	11	9	8	7
ZM-5	20	16	13	10	8	8
MB2	21	20	17	15	8	6
MB8	32	28	25	23	27	15
MB15	34	34	27	20	13	

表 19-9-3 硝酸法氧化膜层耐蚀时间标准

时间 材料	温度(℃)						
	(秒)	15	20	25	30	40	
ZM—3		22	20	18	15	14	12
ZM4—5		43	40	43	37	32	28
MB—2		80	78	70	65	60	50

表 19-9-4 氟化钠法氧化膜层耐蚀时间标准

时间 材料	温度(℃)						
	(秒)	15	20	25	30	40	
ZM—1		25	12	11	7	6	6
ZM—2		32	15	13	13	12	12
ZM—5		30	14	13	12	10	8

表 19-9-5 重铬酸钠硫酸锰法氧化膜层耐蚀时间标准

时间 材料	温度(℃)						
	(秒)	15	20	25	30	40	
ZM—1		20	20	12	11	10	7
ZM—3		27	22	15	12	9	7
ZM—5		37	35	32	30	30	9
MB2		28	23	16	12	11	10

表 19-9-6 重铬酸钾硫酸锰法氧化膜层耐蚀时间标准

时间 材料	温度(℃)						
	(秒)	15	20	25	30	40	
ZM—3		22	19	14	14	13	11
ZM—5		37	35	26	26	26	16

表 19-9-7 苯钾法氧化膜层耐蚀时间标准

时 间 (秒)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)						
		15	20	25	30	40	
ZM-1		35	33	26	21	20	14
ZM-3		25	20	16	14	15	12
ZM-5		26	26	26	16	15	12

二、验收规则和检验方法

(一) 外观检验

1. 验收规则

大型零件和重要零件应 100% 进行外观检验 ;小零件应从每槽或每批抽取 5 ~ 10% 进行检验 ,其中若有一个零件不合格 ,则取双倍数量的零件复验 ,若仍有一个零件不合格 ,则该槽或该批零件应退回处理。

2. 检验方法

应在天然散射光线或无反射光的白色透射光线下目视检查。光的照度应不低于 300 勒克斯(即相当于零件放在 40 瓦日光灯下 500 毫米处的光照度)。

必要时 ,允许用 3 ~ 5 倍放大镜检验。对外观有特殊要求或对氧化膜颜色有争议时 ,允许工厂制定标准对照检查。

(二) 耐蚀性检验

1. 验收规则

(1) 应从槽的不同位置抽取 1 ~ 2 个零件或试样检验氧化膜层的耐蚀性 ,若有一个零件不合格 ,则再取双倍数量的零件进行复验 ,若仍有一个零件不合格 ,则该槽零件退回处理。用于工序间防锈的氧化膜层可不进行耐蚀性试验。

(2) 检验时应在零件或试样外露表面的相对中间部位进行。一般应选在将要进行涂漆的地方。

2. 检验方法

(1) 试验溶液成分

高锰酸钾 (KMnO_4)	0.05 克
硝 酸 (HNO_3 , $d = 1.4$)	12.5 毫升

蒸馏水

95 毫升

注:所用试剂均为化学纯。点滴溶液应密闭保存,使用有效期限为一周。

(2) 试验方法

将零件被检验部位用蘸有酒精的棉花球轻轻的擦拭除油。直接从槽中取出的零件不必除油,清洗干燥后,即可检验。

检验时,将上述溶液滴 1~2 滴在被检表面上,同时开动秒表,观察溶液变色时间(溶液由紫红色变为无色)。此时间不低于表 19-9-2~表 19-9-6 中规定的时间,则氧化膜层的耐蚀性为合格。

第三节 钢铁零件化学氧化(发蓝)膜层质量检验

一、质量要求

(一) 外观

1. 颜色

- (1) 碳钢、低合金钢应为黑色;
- (2) 合金钢按其化学成份和含量不同可呈蓝色、紫色至褐色;
- (3) 铸铁、硅钢呈金黄色至浅黄色;
- (4) 铸钢呈暗褐色。

2. 氧化膜层应是连续、完整的。

3. 允许缺陷

- (1) 由于热处理、焊接或表面加工状态不同而有不同的颜色和光泽;
- (2) 顶针孔内发白,经氰化、氮化处理的表面发灰白、浅红或虹色;
- (3) 轻微的水印。

4. 不允许缺陷

- (1) 表面有红色或绿色挂灰;
- (2) 膜层损伤。

(二) 清洗质量

按后述方法检查时,零件表面不应有残留碱存在。

(三)耐蚀性

按后述方法检查氧化膜层的耐蚀性时,经 20 秒不应出现接触铜。

耐蚀性检查应以 $\nabla 7$ 以上光洁度的机械加工表面为准。低于 $\nabla 7$ 的表面由工厂根据需要选定。

二、验收规则和检验方法

(一)外观检验

1. 验收规则

大型零件和重要零件应 100% 进行外观检验;不合格的零件退回返修;小零件每批 5% ~ 10% 作外观检验,其中若有一个零件不合格,则再取双倍数量的零件复验,若仍有一个零件不合格,则该槽或该批零件应退回处理。

2. 检验方法

应在天然散射光线或无反射光的白色透射光线下目视检查。光的照度应不低于 300 勒克斯(即相当于零件放在 40 瓦日光灯下 500 毫米处的光照度)。

(二)清洗质量检验

1. 验收规则

每批零件中抽 2 ~ 8 个零件检查清洗质量,若有一个零件不合格,则整批零件退回重新清洗。再提交检验。

2. 检验方法

在氧化后的零件上滴上 1 ~ 2 滴 0.1% 的酚酞酒精溶液,若液滴变红,则证明有残留碱存在。

(三)耐蚀性检验

1. 验收规则

在涂油之前,从每批零件中取 2 ~ 3 件,作耐蚀性检验。若有一个零件不合格,则整批零件退回处理。

2. 检验方法

将氧化好的零件浸入 3% 的硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 化学纯)溶液中,在 15 ~ 25℃ 下保持 20 秒,取出零件,检查其表面是否有接触铜出现。

或者,在被检零件表面上滴 1 ~ 2 滴上述试液,经 20 秒,用脱脂棉或滤纸吸去液滴,检查该处有无接触铜出现。

注:试液用蒸馏水配制。浸渍法所用的试液只用一次有效,不允许重复使用。

第四节 铜及铜合金氧化膜层质量检验

一、质量要求

(一)外观

1. 颜色

在铜—氨溶液中化学氧化的膜层应为无光泽或半光泽的蓝黑色至黑色。在碱性溶液中比学氧化或电化学氧化的膜层应为无泽绒状的黑色或黑褐色。抛光的表面应有光亮的外观。

2. 氧化膜层应连续、完整。

3. 允许缺陷

(1)由于材质不均和表面加工状态的不同,同一零件上有不同的光泽;

(2)零件的内部和隐蔽部分,膜层的颜色稍不均匀;

(3)轻微和水印和非工作表面上的夹具印;

(4)非加工表面和需要涂漆的表面,其颜色为浅蓝色到褐色,紧固件边缘和尖端有轻微红色条纹;

(5)表面有未擦拭到的挂灰(喷漆和装饰的表面除外)。

4. 不允许缺陷

(1)局部无氧化膜层(工艺文件规定处除外);

(2)零件过腐蚀;

(3)未洗净的盐类痕迹;

(4)膜层的机械损伤和擦伤;

(5)疏松的膜层;

(二)韧性和结合力

按后述方法试验膜层的韧性和结合力时,氧化膜层应经得起弯曲而无裂纹和脱落。

(三)抗变色性能

按后述方法进行试验时,膜层的颜色和状态应无任何变化。

二、验收规则和检验方法

(一)外观检验

1. 验收规则

大零件和对膜层颜色有较高要求的零件应 100% 进行外观检验。小零件则取 5% ~ 10% 进行抽查,其中若有一个零件不合格,则取双倍数量的零件复检,若仍有一件不合格,则该批零件全部退回处理。

2. 检验方法

应在天然散射光线或无反射光的白色透射光线下以目视方法进行。光的照度应不低于 300 勒克斯(即相当于零件放在 40 瓦日光灯下 500 毫米处的光照度)。

(二)韧性和结合力检验

1. 验收规则

韧性和结合力的检验次数按工厂的规定执行。如果工厂生产过程比较稳定,则可不检查氧化膜层的韧性和结合力。

检验时,从槽中不同位置上取 1 ~ 2 个零件进行试验,其中若有一个零件不合格,则取双倍数量的零件复检,若仍有一件不合格,则除该批零件需返修外,并应采取措施,直至检验结合力合格为止。

不能按本标准检验结合力的零件,可在与零件同类基体材料和相同表面状态的试验上进行,试样应与零件同槽氧化。

2. 检验方法

将有氧化膜层的零件弯曲至 90°,然后目视检查弯曲表面上的氧化膜层有无裂纹和脱落。

(三)抗弯色性能检验

1. 验收规则

氧化膜层抗热肥皂溶液的变色性能可以定期按批检验。检验的次数按工厂的规定执行,检验时,从一批交检的零件中取 2 ~ 3 个零件进行试验,其中若有一个零件不合格,则取双倍数量的零件复检,若仍有一个零件不合格,则该批零件全部退回处理。

2. 检验方法

将带有氧化膜的零件浸入 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ 的 5% 中性肥皂溶液 2 小时,然后用热水和冷水冲洗干燥。目视检查氧化膜层的变色情况。

三、特殊规定

外观检验、韧性和结合力检验、抗变色性能检查应在零件涂油之前进行,除了尚须喷漆的零件外,氧化后的零件均应涂以防锈油。不要求涂油的零件,应在工艺文件中特殊注明。

第二十章
表面处理安全防护
及环保控制

第一章 表面处理的安全防护

第一节 概 述

表面处理的内容相当广泛,安全与防护是其中一项非常重要的安技措施。在表面处理施工过程中,几乎均带有易燃、易爆和中毒的危险,时刻威胁着生命、财产的安全。这些隐患的原因尽管很多,但最主要是与一些人的思想麻痹有关。只要加强责任心,严格执行工艺规范和安全操作制度,这些危险是完全可以避免的。雷击和静电引起火灾,似乎是不可避免的,但随着科学技术的发展,采取防雷和导除静电装置完全可以杜绝这类灾害的发生。

属于人为的问题,是容易解决的。思想麻痹,违犯规章制度造成失误,以及对某些化学物品认识不足,保管与使用不当造成事故等,类似这些问题,只要努力学习,尊重科学技术,提高警惕,加强责任感,坚决防护,是完全可以避免的。

第二节 防火与防爆

一、防火与防爆的基本知识

在表面处理过程中,要切实贯彻“以防为主,以消为辅”的原则,首先应对施工中所接

触的材料、设备、工装及施工环境有明确的认识。目前,使用的油漆、溶剂、稀释剂,均系烃基、羟基、羧基化合物,倘若思想稍有疏忽,操作不慎,将有发生火灾甚至猛烈爆炸的危险。为此,必须学好消防知识,一方面熟悉易燃易爆材料的特性,严格执行规章制度,慎重操作,避免火灾爆炸事故的发生;另一方面,经常加强锻炼,提高消防能力,熟练掌握灭火技术。例如,适用于有机化合物消防需要的泡沫、二氧化碳、干粉、1211 灭火器以及石棉毡、砂子和其它工具等,一旦发生火警,把损失降低到最低限度。

二、燃烧所具备的条件

要做好防火防爆工作,首先应弄清发生火灾的原因。它是一种化学反应,必须具备一定的条件才能发生。第一,要有燃料,不论固体、液体或气体等,凡能与空气中的氧或其它氧化剂起剧烈反应的就可燃烧。第二,助燃物质,如空气(氧气)、氯气等加热后析出的可燃气体与氧气或氯气混合后才能燃烧。第三,要有一定的温度(火源),要使可燃物质燃烧需要有足够的温度或者说是热度,例如炒菜油锅内起火,再如原始人钻木取火等。以上三个条件,必须同时具备,相互结合,相互作用,燃烧才会发生。

三、可燃物质的理化性质

可燃物质各有特性,不同物质各有不同的闪点、自燃点、爆炸极限,也就是说各种物质的可燃性是不同的,火灾的危险性也有轻重缓急之分。通常我们用测定闪点的办法来区别可燃性与易燃性以及火灾敏感性的程度。闪点越低,易燃性越强。我们针对这些数据采取相应的防火防爆措施。例如汽油的闪点为 $-58 \sim 10^{\circ}\text{C}$,苯 -45°C ,松节油 30°C ,桐油、润滑油 120°C 。通过比较,我们知道,汽油的工作温度要比润滑油低得多。国家规定闪点在 45°C 以下的物质,均为易燃物质,最容易发生火灾或爆炸。

物质的自燃点就是物质受热自燃的最低温度。例如黄磷的自燃点 $34 \sim 35^{\circ}\text{C}$,而赤磷则为 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$,煤油 $240 \sim 290^{\circ}\text{C}$ 。但是物质的自燃点不是固定的,而是随压力、浓度、散热等条件的不同而有相应的变化。压力增高,自燃点就降低。例如汽油当压力 9.8 千克/厘米^2 时,其自燃点 480°C ;压力 98 千克/厘米^2 时,自燃点降低至 310°C ;压力 245 千克/厘米^2 时,自燃点下降至 250°C 。所以可燃气体在压缩机中很容易引起爆炸,自燃点降低就是其主要原因之一。

爆炸极限与闪点、自燃点是带有共性的,但是也有它的特殊性。当可燃气体、可燃液体、可燃粉尘与空气混合到达一定浓度,遇火(或温度)时即易爆炸,叫做爆炸极限,通常是以可燃物质在空气中所占的百分比(%)表示。例如二甲苯的爆炸极限是 $1\% \sim 6\%$,松

节油 0.8% ~ 62% ,氢 4.1% ~ 74.2%。爆炸极限分上限、下限。这个上限下限的范围即是可能发生爆炸危险的范围。上限、下限的距离越大,引起爆炸的机会越多,反之,距离越小,引起爆炸的机会越少。这主要是可燃物质在空气中所占比例大小的问题。可燃物质的浓度超过上限,只能燃烧,不会爆炸。可燃物质在空气中的比例低于下限,既不会爆炸,也不会燃烧。为了便于工作,将可燃物质的理化性质列于表 20-1-1。

表 20-1-1 可燃物质的理化性质

溶剂名称	闪点	自燃点	爆炸极限(以体积%计)	
	C		下限	上限
酒糟	14	421	2.8	9.5
汽油	-58 ~ 10	267	—	—
松节油	30 ~ 32	—	-0.8	62
苯	-45 ~ 8	580	1.5	8.0
甲苯	3 ~ 7	553	1.2	6.5
醋酸乙酯	3	484	2.3	11.4
石油溶剂	28	—	—	—
焦油系溶剂	21	—	1 升中含 0.05 克	—
桐油、润滑油	120	—	—	—
黄磷	—	34 ~ 35	—	—
赤磷	—	200 ~ 250	—	—
煤油	—	240 ~ 290	—	—
氢	—	—	4.1	74.2

四、在易燃易爆工房中严禁吸烟和携带火种

在易燃易爆工房中吸烟、燃火和携带火种,都容易引起火灾或爆炸事故。例如打火机、火柴等,打火机、火石是用铁、铈合金做成的,镧铈是一种很容易燃烧的金属,在温度 20℃ 时,放在干燥的空气中即可燃烧。在华北地区,工房温度一般在 20 ~ 30℃,空气也比

较干燥,相对湿度一般都在 45% ~ 75% 左右。在这样环境中,携带火种,特别是打火机是很危险的。而且使用打火机者,很习惯通过汽油桶加灌汽油,灌油后又习惯于扳动磨擦轮试验打火机的灵敏度,这是很危险的。再是携带火柴,火柴盒两测的黑色磨擦剂,含有大量的磷,是导致火灾的因素之一。尤其在静电喷涂工房中,倘若管理不当,稍有疏忽,很容易造成击穿放电、电晕放电、火灾、爆炸等事故。对此,应严加警惕。

五、刚涂好漆的被涂件不能立即进入烘房干燥

刚涂好漆的被涂件,不允许立即进入烘房干燥,应将被涂件在常温下晾干 10 ~ 30 分钟,使过剩的溶剂挥发后,再进烘房干燥。否则,急于烘干,溶剂势必迅速挥发,烘房内积蓄大量可燃气体与空气混合到达一定比例后,如遇静电火花或其它火种,容易引起燃烧或爆炸。

六、易燃易爆工房要做好安全用电

表面处理工房的电器设备、线路、开关等应带有防爆装置。为了防止静电积累,通风机、取暖设施等,应良好接地。一般不允许使用日光灯及非防爆灯和任意增加用电设备,以及乱拉电线等,以免发生火灾、爆炸及人身触电等事故。这些问题应由专人管理,严格例行规章制度。

七、要管理好可移动用电工艺装置

在表面处理过程中,有很多场合使用行灯、电钻等用电工具。这些工具移动灵活,使用方便。但是与其它固定用电装置相比,发生事故的机会较多,容易引起火灾或人身触电。这些工具的电缆经常拖来拉去,容易脚踏或被重物碰砸损伤,还易受高温、高湿和有害气体、有害液体的腐蚀,导致绝缘层损坏,致使碰线短路,引起火灾事故。特别易燃易爆工房,例如静电喷涂、空气喷涂以及烘干工房等场所,更应严格注意,对一切移动用电工具,接线要用坚韧橡皮护套电缆,金属外壳要正确接地,行灯要有防爆罩,并要接在安全电压上。对这些问题,要由专人负责,定期检修。

八、防止雷电事故

表面处理所用苯、汽油、松节油等易燃易爆材料电阻很高,极易产生静电。在灌装或在清洗槽中操作这些材料时,如果容器不能很好接地,或流速超过正确规定,很可能造成静电大量积蓄,当到达一定程度时,产生静电放电,引起易燃易爆物的燃烧或爆炸。所以

要将容器可靠接地,使静电通地导出。同时,要严格控制易燃易爆液体的流速,一般应控制在3.5~4米/秒的范围内。另外,应禁止冲击,把灌装管道插到桶底,更不允许两种黑色金属器具相互碰撞,以免产生火花。

特别在阴云密布风雨交加的时刻,应暂停对易燃易爆物的操作。阴雨时,地面表层气压下降,挥发性气体不易消散,为着火爆炸创造了条件。当带电云层从建筑物上空经过时,处于云层下面的建筑物会引起感应电荷,对附近的金属设备产生放电火花,使易燃气体着火爆炸。为此,操作易燃易爆材料的工房,应安装足够的避雷装置。在剧烈闪电雷击时,应暂停操作,并将易燃易爆物盖好。

九、妥善储存易燃易爆材料

对易燃易爆材料应当日领取,当日用完,施工工房储存量最多不能超过一昼夜的需用量。正在使用的易燃易爆材料,用后应加盖严密,以免过分挥发。工房中的易燃易爆材料应单独存放,不能与其它物品,如纸张、纸盒、纸箱、塑料等共存一处。通向易燃易爆材料的各条通道,必须保持畅通无阻,为消防工作提供有利条件。

十、干燥装置的安全操作

目前所用干燥装置品种较多,如红外线干燥装置、热风对流干燥装置、紫外线干燥装置、电子束干燥装置等,其中以前两种最为多用。在这些装置中多为电热式,用温度自动控制仪控制干燥装置内的温度。这种控制仪是当前比较盛行的仪器,使用方便,精度适合要求。但发生问题的机会较多,有时失灵,报数不准。为不使其失误,应经常用水银温度计校准,如温度误差超出干燥装置本身规定(或工艺规定)温度波动范围时,要立即进行检修,以免引起意外事故。

若使用热风对流干燥装置,其顶部应装设通风管道,管道的横断面积应不小于干燥装置容积的1/15。干燥装置在工作时,应将通风阀门全部打开,以连续或间隔的方式开动通风机,将装置内可燃气体及时排出,使装置内的气体降低到最低浓度。干燥装置的大门为防爆门,当干燥装置内的气体到达一定程度时(爆炸瞬间),防爆门会猛烈地自动打开,因此,在干燥装置工作时,严禁在其门前工作或休息,防止发生意外。

十一、空气压缩机的安全操作

空气压缩机系高速高压设备,而且目前所用压缩机多是空气冷却式,对压缩机本身的冷却降温增加了不利条件,促使压缩机在连续生产中不断升温。另一方面,按压缩机的

本身结构来说,外来空气不断进入油箱,而且由于制造精度差,或磨损产生间隙等等原因,可能有部分空气潜入油箱。若使用不当,油箱内的润滑油受高温蒸发,产生大量可燃气体。当这些气体到达爆炸极限范围时,很可能导致爆炸事故。另外,压缩机安全阀、安全瓣、压力计失灵,也是导致爆炸事故的主要因素。所以对压缩机应由专人负责,按期加油并检查汽缸与油箱的温度,一般不能超过 80°C 。如温度继续上升,应暂停运转,待冷却后再用,并应经常检查安全阀、安全瓣、压力计的灵活可靠性。在操作中应特别注意压力计的指针,绝对不允许超过极限红线。

十二、产生火花是安全生产的大敌

在易燃易爆工房中,火花是导致火灾和爆炸的导火索。这些工房中的设备、工装绝大部分是黑色金属制造的。这些金属的化学成分内含有一定数量的碳。当急剧敲打、碰撞、冲击、磨擦时,很可能产生火花。特别是通风机叶片,若用黑色金属制造,在运转中很容易与机壳摩擦产生火花。为了防止这些问题,应经常清理通风机内的油漆干结物。通风机内绝对不允许有砂子、铁屑等杂物,同时,不允许在易燃易爆工房中做些急剧敲打、冲击可能产生火花的工作。为了避免通风机产生火花,易燃易爆工房中应用铝合金叶片通风机。

十三、沾脏的工作服、棉纱、擦布等易燃物的管理

燃烧理论表明,自然界中有许多物质,当具备一定条件时,会自燃着火。为了消除这些不利因素,应将被油漆、溶剂等有机化合物沾染脏的工作服、棉纱、擦布等易燃物品放在专用器具内,加盖严密,绝不允许乱放。放置这些物品的器具,应远离热源,如暖气装置、烘干箱、电器装置等。

十四、保管装过易燃易爆材料的空桶

已经用完装过易燃易爆材料的空桶,很容易被人忽视,认为材料用完,已是空桶,不会发生什么问题。但事实不然,桶内材料尽管仔细倒出,总是不可避免地有部分材料吸附在桶的内部表面上。物质的挥发量与散布面积有关。散布面积越大,挥发量越多。反之,散布面积越小,挥发量也即越少。上述表明,桶内材料倒出后,加大了材料的挥发面积,极大地增加了挥发量,使桶内储存了大量的易燃易爆气体。若将这些空桶置于烈日曝晒下,或放在温度大于 30°C 的房间内,气体受温膨胀,导致桶体爆炸引起火灾。为此,应将这类空桶放在室外空气流通并且安全的地带,将盖子打开,排除气体,交仓库保管。

十五、学好消防

凡从事涂装、清洗工作的有关人员,均应学习消防知识,提高消防认识,增强消防本领。一旦发生火警,迅速扑灭,把损失降低到最低限度。如前所述,燃烧必需具备三个条件,即燃料、温度、氧。故应采取下列消防措施,即隔离法、冷却法、窒息法。对各种不同环境中的不同性质的火灾,扑救方法也各不相同。有的只用一种方法,即可扑灭,有的为了加速扑灭,可以同时用几种方法。

施工场所中最容易引起火灾和爆炸事故的是油类易燃物和电器设备。这些火灾,严禁用压力水扑救。水喷射到未切断电源的电器设备上,会引起电流短路导致爆炸。喷射到油质易燃物上,会使油浮在水面上溢流四处,导致火灾蔓延。类似这些火灾采用隔离和窒息两种方法同时并举的扑救措施最为适宜。一方面将靠近火区的可燃、易燃物品进行隔离,迅速移到安全地带。同时切断电源,拆除与燃烧区毗连的可燃建筑物,隔绝热传导、热辐射、热对流,这样做主要是抓住扑救火灾的主动权。另一方面,空气中的氧在空气中所占浓度低于 $14\% \sim 18\%$ 时,燃烧即自行熄灭。根据这个理论,在进行上述措施的同时,要迅速采取窒息法,阻止空气流入燃烧区,或用不燃烧的物质冲淡空气,使可燃物得不到充足的氧而熄灭。在着火的初期,火点不大、热量不多的时候,可用石棉毡、湿棉被、湿麻袋、砂子、黄土等覆盖燃烧区,甚至拖把、扫帚、衣服等都可作为灭火工具,关键在于“快”,使火得不到扩大的机会。在扑救火灾的关键时刻,更重要的是熟练使用灭火器。如1211灭火机和干粉灭火器是两种新型灭火器,特别适用于扑救油类、有机溶剂、电器设备等遇水扩大燃烧的物质的火灾。它的灭火方式是以窒息、冷却两种方法将火迅速扑灭。1211灭火剂主要成分是氟溴化合物,在非密闭房间内使用,基本无毒性反应。1211灭火剂与燃烧物接触后,受热产生溴离子,立即与燃烧中产生的氢游离基化合,产生溴化氢,使燃烧连锁反应迅速中断。1211灭火剂绝缘电阻很高,在2500千欧以上,气态击穿电压36.6千伏,液态击穿电压22.9千伏以上,完全可以扑救高压电器设备的火灾。在具有爆炸性气体存在的工房里,只要充灌1211灭火剂占该爆炸性气体容积的 6.75% ,就可起到抑制爆炸的作用。所以,1211灭火器是一种能够扑灭多种火灾的灭火器。

其次是泡沫灭火器,它喷出的泡沫比油类的比重小,组成绒毡一类的厚厚的遮盖层,覆盖燃烧区,把火灾窒息。它适用于扑灭汽油、煤油、柴油、苯、香蕉水、松节油等引起的火灾,这是它的很大优点。但是它有一定的局限性,对亲水性的易燃液体(如丙酮、甲醇、乙醇等)的灭火作用则不太好,泡沫的水分很快被这些易燃液体所吸收,起不到隔绝空气的作用,再如扑救电器火灾,应先切断电源,再进行扑救。否则,很可能引起电流短路,导

致爆炸事故,因为泡沫是导电的。

当竹、木、纸张等可燃物着火时,不一定非用上述灭火器不可,酸碱灭火器也起到相当大的作用。酸碱灭火器喷出来的物质是二氧化碳和水。它的灭火方法是窒息法和冷却法。但是它的用途也有一定的局限性,不能用于忌酸和油类的有机易燃液体着火的火灾。对电器设备着火,应先切断电源,再行扑救。

当普通可燃物着火时,自然界的水是最好的灭火剂。水的优点很多,价格低廉,水的热容量比任何液体都大,灭火效果非常显著。当水浇在燃烧物体表面,燃烧物的温度迅速降到燃点以下,迫使燃烧立即停止。但也不是千篇一律任何火灾都用水扑灭。例如,对有机溶剂和遇水扩大燃烧的钾、钠、碳化钙等发生火灾,严禁用水扑救。否则,不但不能消灭火灾,甚至要起到相反的助燃作用。

第三节 防 毒

在表面处理工作中,所接触的材料,除易燃易爆性质外,尚含有对人体有害的各种因素。关于易燃易爆的防护工作,在前文中已简要叙述,下面着重对如何防毒加以说明。目前,在施工中所用的材料,大部分是萘烯类、芳香族烃类及气相缓蚀剂等。这些材料在施工场所中,若超过国家规定浓度,对人体神经有刺激及破坏作用,对人体皮肤也有过敏反应,导致恶心、呕吐、头痛、头晕、昏迷、抽筋、瞳孔放大、有时失去知觉等。对皮肤也造成发痒及湿疹等病状。若长期吸入超国家规定浓度的有害气体时,往往会引起急性或慢性中毒。因此,防止中毒是表面处理施工中又一个非常重要的安技措施。目前的有效措施,主要是:一、则从保健的角度上选择毒性较小而又适合于生产的材料代替毒性较大的材料;二、则尽力采取措施,例如加强通风和防护用具及文明生产清洁卫生等,把施工场所的有害物质降低到最低限度。

一、几种材料对人体的危害

(一)汽油

汽油中含有一定数量的芳香烃、硫化物等有害物质,而且初馏点低(40~45℃),挥发性大,其蒸汽比空气重3~3.5倍,易使人中毒。汽油中毒,主要通过呼吸系统被人吸收,进入血液循环,分布各器官,溶解脂肪,导致中枢神经系统细胞内脂平衡障碍。所以施工

场所绝对不允许汽油挥发气体在空气中的浓度超过 0.3 毫克/升。若长期接触,很可能引起慢性中毒。

以上说的是溶剂汽油,而毒性更大的是动力汽油。动力汽油,使引擎运转时,常常产生爆震。所以要在汽油中加入一定数量的四乙基铅作防爆剂。四乙基铅对人体有剧毒,倘若吸入、吸入或从皮肤渗入少量,轻则使食欲不振、失眠、精神恐怖等,重则半天即可死亡。为此,在施工中,必须注意安全,适当选择汽油。目前,最盛行的工艺汽油是 SYB1024-62,这类汽油本身不含四乙基铅和硫化物,对人体刺激性较小。在施工场所只要把汽油挥发蒸气在空气中的浓度控制在 0.3 毫克/升以下,即可保证人体安全。

另外,在一些既有动力汽油又有溶剂汽油的工厂里,更应注意,专桶专用,严禁使用装过动力汽油的桶不经刷洗即装溶剂汽油,以免混入四乙基铅,发生意外。

(二)二甲苯与苯

二甲苯与苯是具有芳香味的无色液体。苯的蒸汽比空气重两倍,难溶于水,而在血液中溶解度很大,通过呼吸系统和接触中毒。国家规定苯在施工场所空气中的最大容许浓度 0.05 毫克/升,苯使人中毒的轻重程度,随苯在空气中的浓度的高低而有所不同。轻度中毒呈现酒醉、嗜睡、头昏、步伐不稳等症状。此时若停止与苯接触,很快就能恢复正常。如吸入高浓度的苯的蒸汽后,很快就会失去知觉,处于昏迷状态,液态苯对皮肤有刺激。刺激性的轻重随每个人的抵抗力的强弱而有所不同。皮肤被刺激的象征,是红肿和湿疹。

(三)松节油

松节油在常温下即挥发,容易使人中毒。松节油对人体的危害程度与提制松节油的树木种类和制造工艺有关。国家规定,松节油在施工场所空气中的浓度不得超过 0.3 毫克/升。当吸入松节油蒸汽时,首先引起中枢神经系统兴奋,继而使之麻痹。慢性中毒会引起肾炎、尿频及小便困难和疼痛感。当吸入高浓度松节油蒸汽时,会发生神志不清、酩酊状态和四肢抽搐,重者导致死亡。松节油液体和松节油蒸汽都对皮肤有刺激,经常引起皮炎和湿疹。

(四)毒气充填物

在许多油漆中,都含有毒气充填物。如红丹防锈漆、草绿和军绿磁漆等,其中含一定数量的红丹、铅铬黄、铅铬绿、铅白等化合物。这些化合物以微细粉末状态存在油漆中,由喷涂、打磨、撒落等方式散布于施工场所的空气中。国家规定,铅化合物在施工场所空气中最高允许浓度为 0.00001 毫克/升。铅化合物主要通过呼吸道侵入人体。另一方面污染于食物及水中,通过消化道侵入人体。铅化合物侵入人体后积蓄于骨髓、肝、肾、脾、

大脑等处,形成贮存库。随后逐步从库放出,进入血液,导致慢性中毒。最常见的症状为贫血、铅绞痛(腹部绞痛并伴有便秘)和中毒性肝炎,以及多发性神经炎。

铬化合物通过呼吸道及皮肤侵入人体,出现的典型症状是鼻中脱软骨部分穿孔。慢性中毒时,一般出现头痛、呕吐、肠胃炎和溃疡、肺炎、肝炎等。若经皮肤侵入人体内部,会导致全身中毒。

(五)气相缓蚀剂

气相缓蚀剂(包括防锈纸),目前,在我国还是一种新型的防锈材料。它的化学结构是亚硝酸二环己胺,它以升华的方式传播于施工场所的空气中。国家鉴定,它的急性毒性大致与亚硝酸钠相等。误食亚硝酸二环己胺与误食亚硝酸钠一样,会引起呕吐、下泄、头晕、昏迷不醒、失去知觉等。因此在使用中应很好保管,用完后加盖要严密。工作完毕要加强洗脸洗手、换衣服等清洁卫生工作。

湖北医学院做了大量调查,测定数据表明,在施工场所中亚硝酸二环己胺在空气中最高允许浓度暂定为0.00001毫克/升。同时,根据大量考察证实,施工场所中,只要有一定的通风设备,亚硝酸二环己胺在空气中的浓度完全可以控制在0.00001毫克/升以下,安全生产是不难做到的。

二、施工中应注意的几点问题

1. 施工中所用油漆、溶剂、稀释剂及防锈剂等化合物,都在挥发或散发不同种类的有害气体,严重威胁人身健康。为了消除这些有害身体健康的不利因素,在施工过程中,应穿戴好防护用具,如工作服、手套、口罩等,而且要经常把防护用具清洗干净,勿使沾染有毒物质太多,以免接触中毒。施工工房应安装一定风量的通风机,一般应保持工房的换气次数为10~14次,把工房中的有害气体浓度降低至国家规定范围以下。

2. 日常生产中所用油漆种类不同,对人体的危害方式也各不相同,有的通过呼吸道侵入人体,有的通过接触由皮肤渗入内部。如硝化纤维漆,通常都是通过呼吸道侵入人体。所以在日常施工中除加强通风除害外,并要戴好口罩。但是对掺有氧化铅的红丹漆等涂料,一般不采用喷涂法,防止有害物质蔓延各处,绝大多数采用刷涂、浸涂、淋涂等工艺方法,减少空气污染。同时要尽量避免直接接触,以免有害物质从皮肤渗入。完工时要及时用肥皂(最好用乙醇胺皂)温水清洗手脸,做好清洁卫生工作。

3. 在日常施工中,如感觉头晕、头痛、恶心、呕吐、昏迷等症状,可能由于有害物质侵入内部而引起初步中毒,应立即离开施工场所,到无刺激性气体的地方吸收新鲜空气。若轻微中毒,很快即恢复正常。如经处理无效,应迅速去医院治疗。

第二章 环保与污染控制

第一节 表面处理工艺对环境的影响

在表面处理工艺中,会产生废水、废气、噪声等,对环境造成污染。其中在电镀、化学镀、化学转化等工艺中,采用了多种化学药品、表面活性剂等,产生有害气体和液体,它们对环境的影响如表 20-2-1 所示。

表 20-2-1 常用电镀对生产环境产生的影响

序号	电镀工艺	产生的有害物	对环境的影响及危害性
1	除油	含碱气体和含碱液体	碱使水体 pH 发生变化。饮用水标准中 pH 的适用范围是 7~8.5。在渔业水体中 pH 不应低于 6 或高于 9.2,农业用水允许的 pH 在 4.5~9.0 之间
2	酸洗	含酸气体和含酸液体	硫酸能刺激并腐蚀人体所有黏膜,引起上呼吸道灼伤及可能的肺部损害,侵蚀牙齿的珐琅质,对皮肤的腐蚀特别厉害 硝酸放出棕色烟雾会严重腐蚀人体皮肤和黏膜 盐酸对皮肤黏膜有刺激作用,可引起呼吸道炎症 酸使水体 pH 发生变化。若天然水体长期受酸污染,将使水质逐渐酸化,从而产生生态影响,pH 低于 5 时,一般鱼类将会死亡
3	镀锌	废水中含锌化合物	锌盐有腐蚀作用,能损伤胃肠、肾脏、心脏及血管,导致死亡。饮用水中锌浓度为 10mg/L~20mg/L 时可引起癌症。浓度为 0.01mg/L 可使鱼类致死。含锌废水不宜灌溉农田
4	镀铬	废水中含镉化合物	镉进入人体后,主要累积于肝、肾和脾脏内。能引起骨节变形、腰关节受损,有时还会引起心血管病。镉浓度为 0.1mg/L 时对水体的自净作用有害。浓度 0.2mg/L~1.1mg/L 可使鱼类死亡

序号	电镀工艺	产生的有害物	对环境的影响及危害性
5	镀铬、铝件铬酸阳极氧化	铬酸雾 废水中含三价铬和六价铬的化合物	铬中毒时能使皮肤及呼吸系统溃疡,引起脑膜炎和肺癌。铬的化合物对水生物有致死作用,并能抑制水体的自净。特别是六价铬危害最大,浓度0.01mg/L就能使水生物死亡
6	镀镍	溶液蒸气 废水中含镍化合物	镍中毒时引起皮炎、头痛、呕吐、肺出血、虚脱。有资料介绍镍可导致癌肿,主要是肺癌、胃癌和鼻癌 镍化合物为0.07mg/L~0.1mg/L时对水生物有毒害作用,镍浓度0.8mg/L时,对某些鱼类有致死作用。镍浓度1mg/L时可使燕麦出现枯黄,15.9mg/L~29.4mg/L时可使糖用甜菜,西红柿、白菜、土豆和燕麦作物的生长减慢
7	镀铜	废水中含铜化合物	铜能抑制酶的作用,并有溶血作用。铜中毒时引起脑病、血尿、腹痛和意识不清等 铜对水生物毒性最大,浓度0.1mg/L~0.2mg/L可使鱼类致死。用含铜废水灌溉可使农作物枯死 水中含铜0.5mg/L时,有色和臭味
8	镀铅、镀铅锡合金	废水中含铅化合物	如摄取铅量每日超过0.3mg~1.0mg,就可在人体内积累,引起贫血、神经炎、肾炎等症状 铅对鱼类的致死浓度为0.1mg/L~0.3mg/L,铅浓度为0.1mg/L时,可破坏水体自净作用
		氟化氢气体	吸入氟化氢气体会刺激鼻喉,引起炎症,肺有增殖性病变、氟骨症
9	氰化物电镀(镀锌、镀铜、镀镉、镀银、镀金、镀铜基合金等)	废水中含氰化合物	氰化物是剧毒物,一般人只要一次误用0.1mg/L左右的氰化物或氰化钾就会死亡 含氰废水有很大毒性,当水中氰含量达0.3mg/L~0.5mg/L时便可使鱼类致死。氰对其他水生物也具有毒性
		含氰蒸气	吸入氰化氢气体可导致喉痒、头痛、头晕、恶心、呕吐。严重中毒时心神不安,呼吸困难、抽搐甚至停止呼吸

电镀过程中产生的废水按其来源大体分为前处理废水、镀层漂洗废水、后处理废水及废镀液,废退镀液几类。

在前处理过程中,除油过程产生的清洗废水以及更新废液都是碱性废水,常含有油类及其他有机化合物。酸洗除锈过程中产生的废水一般酸度较高,含有重金属离子及少量有机添加剂。许多厂矿常将前处理的各种酸碱废水都排入同一个贮水系统中,以便中和。由于酸性废水较多,废水除含一定的盐分外,往往含有一定的游离酸,表20-2-2是前期废水的主要污染物组分。

表20-2-2 前期处理废水的主要组分(mg/L)

pH	2~3	Zn	5~10
Fe	40~400	表面活性剂、油分等	少量
Cu	~50	COD	5~200

电镀过程中镀层漂洗水是重金属污染的主要来源,其中主要污染物如表 20-2-3 所示。

表 20-2-3 镀层漂洗水中主要污染物

镀种	镀液名称	废水中金属离子(mg/L)
锌	氰化镀锌 吊镀	20~50
	滚镀	200~400
	氨三乙酸镀锌 吊镀	10~40
	滚镀	150~200
	锌酸盐镀锌	5~20
铜	氨三乙酸镀铜 吊镀	10~30
	滚镀	100~200
	氰化镀铜 吊镀	10~20
	滚镀	100~200
铜	氰化镀铜	30~60
	焦磷酸盐镀铜	20~40
	硫酸镀铜	30~80
	HEDP 镀铜	2~10
镍	普通镀镍	20~40
	光亮镀镍	40~80
铬	普通镀铬	50~150
	低铬镀铬	20~50
	高铬镀铬	150~300
	镀硬铬	100~150
锡	碱性镀锡	20~100
	硫酸镀锡	20~60
氰化镀银	一般镀银	10~40
	光亮镀银	20~60
铜锡合金		Cu 10~40
	氰化镀铜锡合金	Sn 10~70
	焦磷酸-锡酸盐镀铜锡合金	Cu 5~20
		Sn 20~30
锌、镍、铁三元合金		Zn 10~40
		Ni 3~10

镀层后处理的废水主要来自漂洗后的钝化等,不同工艺所产生的污染物浓度与成分

差别较大。

电镀液、退镀液长期使用后会逐渐失效,有时将槽液废弃一部分,补充新溶液,有时需全部弃去。各种废镀液中重金属离子浓度较高,积累的杂质也很多,表 20-2-4 是几种电镀废液的主要组分。

表 20-2-4 几种电镀废液的组分(g/L)

废液种类	Cr ⁶⁺	Ct3 +	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Zn ³⁺	Ni ²⁺	CN ⁻
镀铬废液	90 ~ 120	3 ~ 20	1 ~ 5	2 ~ 20	< 3	< 3	80 ~ 90
氰化镀铜废液			60 ~ 70				
中铬钝化废液	8 ~ 40	1 ~ 5		< 1	1 ~ 10		
电解退铜废液	180	10 ~ 20	40 ~ 50	1 ~ 2			

第二节 废水处理

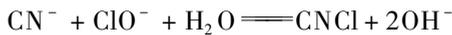
一、含氰废水处理

氰化物有剧毒,含氰废水必须妥善处理以达到排放标准。常用的处理方法是化学处理法(碱性氯化法)。碱性氯化法是在碱性条件下,采用次氯酸钠、漂白粉、液氯等氯系氧化剂将氰化物破坏除去的方法。无论采用何种氧化剂,其基本原理都是利用次氯酸根的氧化作用。碱性氯化法破氰分为两个阶段:第一阶段是将氰氧化成氰酸盐,此时破氰尚不彻底,称为不完全氧化;第二阶段是将氰酸盐进一步氧化分解成二氧化碳和氮气,称为完全氧化。

(一)不完全氧化

1. 原理

氰化物在碱性条件下被氯氧化成氰酸盐的过程称为不完全氧化。其反应如下:



上述反应在任何 pH 条件下均能迅速完成。在酸性条件下,生成的剧毒物 CNCl 极易挥发而造成危害,pH 小于 8.5 就有释放出 CNCl 的危险。在碱性条件下,只要有足够的氧化剂,CNCl 会很快地水解转化成微毒的氰酸根 CNO⁻,pH 越高,转化越快。CNCl

水解的速度取决于废水的 pH、温度和有效氯的浓度。pH 越高,水温越高,有效氯浓度越高则水解的速度越快。

2. 工艺条件

(1) 废水 pH

CNCl 的水解速度随 pH 增大而加快。pH 应控制在 10~11,采用液氯做氧化剂时,pH 控制在 11~11.5。当 CN^- 的浓度高于 100mg/L 时,pH 最好控制在 12~13。反应时间一般为 20min~30min。

(2) 氧化剂用量

简单氰化物(如 NaCN、KCN)的理论投药量是固定的,而络合氰化物的理论投药量则随络合的金属和络合物的配位数而变,恰当的投药比通过实验确定。设计投药比如下:

简单氰化物 理论投药比 $\text{CN}^- : \text{Cl}_2 = 1 : 2.73$

实际投药比 $\text{CN}^- : \text{Cl}_2 = 1 : 3 \sim 4$

络合氰化物 理论投药比 $\text{CN}^- : \text{Cl}_2 = 1 : 2.9 \sim 3.4$

实际投药比 $\text{CN}^- : \text{Cl}_2 = 1 : 3 \sim 4$

(3) 温度

废水温度一般控制在 15℃~50℃为宜。在水温较低时可适当提高废水的 pH 或延长反应时间。

(4) 余氯

投药量过高会使出水中含氯量增加,一般宜控制在 3mg/L~5mg/L。

(5) 搅拌

搅拌溶液有利于彻底破氰。

3. 工艺流程

图 20-2-1 是间歇式不完全氧化处理工艺流程。适用于处理废水量较小($10\text{m}^3/\text{d}$ ~ $20\text{m}^3/\text{d}$)、废水浓度变化较大的情况。

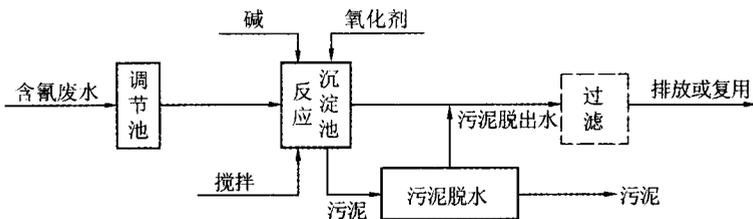
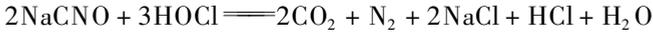


图 20-2-1 间歇式不完全氧化处理流程

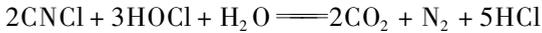
(二)完全氧化

1. 原理

不完全氧化法生成的氰酸盐毒性低,仅为氰的1‰,但 CNO^- 易水解生成氨,造成氨的污染,并影响其他金属离子的处理。完全氧化是在不完全氧化处理后,再将生成的氰酸根 CNO^- 进一步氧化成 N_2 和 CO_2 ,清除氰酸盐的污染。反应如下:



在不完全氧化中残留的氯化氰,会被进一步氧化破坏:



2. 工艺参数

(1) pH

完全氧化工艺的关键在于控制反应的pH。pH ≥ 8 时,反应很慢,pH在8.5~9时,反应时间为30min。pH > 12 时,反应停止。通常pH控制在6.0~7.0之间,考虑到重金属氢氧化物的沉淀除去,一般pH应控制在7.5~8.0为宜。pH不能太低,否则氰酸根会水解生成氨,并与次氯酸生成有毒的氯胺,调节废水的pH用稀硫酸而不用盐酸,防止发生副反应。一般完全氧化第一阶段pH控制在10~11,时间为10min~15min,第二阶段pH为7.5~8.0,时间为10min~15min。

(2) 投药量

完全氧化处理是在不完全氧化处理的基础上进行的,处理过程可以连续,但所需药量必须按两个处理阶段分别计算投加,因为次氯酸的氧化作用强烈,无持久性,如一次投加,则多余的活性氯经不完全氧化后即丧失了活性。这不但浪费药剂,还增加了水的余氯量。表20-2-5给出了设计投药量。

表 20-2-5 含氯废水处理投药量

氰化物类型	投药阶段	理论投药比	实际投药比
简单氰化物	不完全氧化	1:2.73	1:3~4
	完全氧化	1:4.10	1:4
络合氰化物	不完全氧化	1:2.9~3.4	1:3~4
	完全氧化	1:4.10	1:4

(3) 工艺流程

完全氧化多采用连续式处理,图20-2-2是连续式完全氧化工艺流程图。

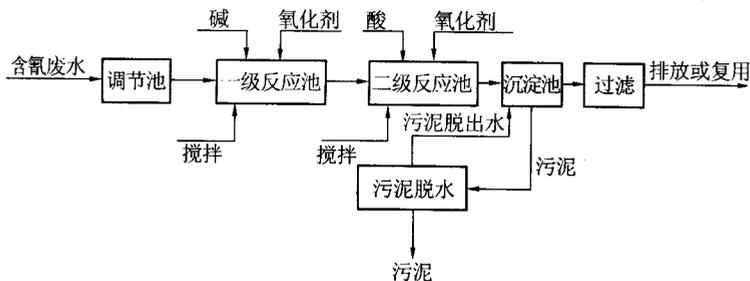


图 20-2-2 连续式完全氧化处理工艺流程

二、含铬废水处理

含铬废水中以六价铬离子的毒性最强，三价铬次之，二价铬和铬本身毒性很小或无毒。处理含铬废水的方法主要有化学还原法、电解法、离子交换法、钡盐沉淀法等。

(一) 化学还原法

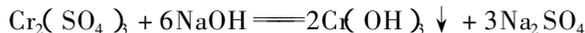
含铬废水中的铬主要以六价形式存在。六价铬离子水溶性好，无论在酸性或碱性溶液中都不能形成沉淀。化学还原法的基本原理是在酸性条件下，使用还原剂将溶液中的六价铬还原成三价铬，然后调整溶液的 pH，在碱液条件生成三价铬沉淀，达到除铬的目的。常用的还原剂有亚硫酸盐、硫酸亚铁、二氧化硫、水合肼、硫代硫酸盐和铁屑等。

1. 亚硫酸盐还原法

用亚硫酸氢钠、亚硫酸钠或焦亚硫酸钠作为还原剂，在酸性条件下使废水中的六价铬还原成三价铬，其反应为：



然后加碱调整 pH，形成氢氧化铬沉淀，反应为：



亚硫酸盐还原法的工艺参数控制如下：

(1) 废水中六价铬浓度一般控制在 100mg/L ~ 1000mg/L。

(2) 用酸调整废水 pH 为 2.5 ~ 3，如果 CrO_3 浓度 > 0.5g/L，还原 pH 要求为 1。还原反应后要求 pH 保持在 3 左右。

(3) 还原剂用量如表 20-2-6 所示。

表 20-2-6 亚硫酸盐与六价铬的投药比(质量)

亚硫酸盐种类	理论值	实际使用值
$Cr_{6-} : NaHSO_3$	1:3	1:4~5
$Cr_{5-} : Na_2SO_3$	1:3.6	1:4~5
$Cr_{6-} : Na_2S_2O_5$	1:2.74	1:3.5~4

(4)还原反应时间为 20min ~ 30min。

(5)废水加碱形成氢氧化铬沉淀时 pH 控制在 7 ~ 8。

(6)加碱形成氢氧化铬反应时间为 15min ~ 20min。

(7)沉淀剂可用石灰、碳酸钠或氢氧化钠,常用浓度为 20% 的 NaOH。

亚硫酸盐还原法处理含铬废水一般采用间歇式处理流程,如图 20-2-3 所示。

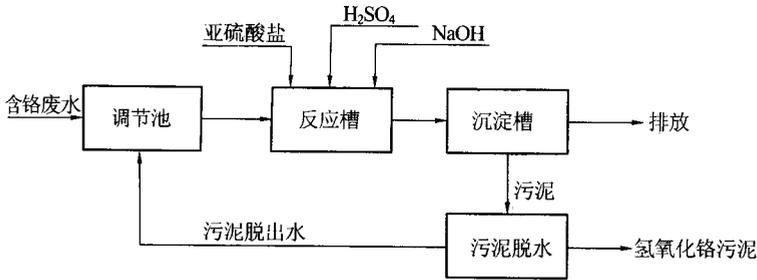
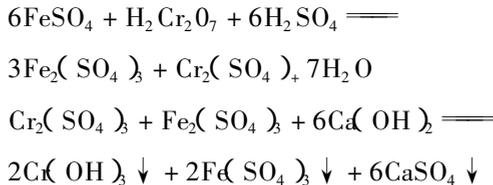


图 20-2-3 含铬废水间歇式处理流程

2. 硫酸亚铁还原法

硫酸亚铁中主要是亚铁离子起还原作用,废水在反应池中先用硫酸调至酸性,再投加硫酸亚铁溶液,使六价铬还原为三价铬,然后投加石灰乳,调节 pH 至 8 ~ 9,进入沉淀池沉淀分离。反应如下:



硫酸亚铁法的主要工艺参数为:

(1)废水中六价铬浓度为 50mg/L ~ 100mg/L。

(2)还原时废水 pH = 1 ~ 3,用硫酸调节。

(3)硫酸亚铁的用量与废水中 Cr^{6+} 的浓度有关, Cr^{6+} 浓度越低投料比越大,具体数值见表 20-2-7。

表 20-2-7 硫酸亚铁的投料比(质量)

废水中 Cr^{6+} 浓度(mg/L)	< 25	25 ~ 50	50 ~ 100	> 100
投料比 $\text{Cr}^{6+} : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1:40 ~ 50	1:35 ~ 40	1:35	1:30

(4)中和沉淀 $\text{pH} = 7 \sim 9$ 。

(5)中和剂石灰的用量为 $:\text{Cr}^{6+} : \text{Ca}(\text{OH})_2 = 1:8 \sim 15$ 。

(6)反应时间不小于 30min。

(7)用压缩空气搅拌可使废水与药剂充分混合。

图 20-2-4 是硫酸亚铁法的工艺流程。

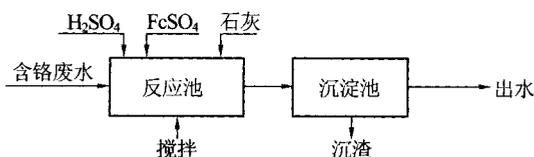


图 20-2-4 硫酸亚铁法的工艺流程

(二)电解法

用铁板作阳极,在直流电作用下铁阳极不断溶解生成亚铁离子,在酸性条件下亚铁离子将六价铬离子还原成三价铬离子。由于电解过程中阴极上析出氢气,使废水逐渐由酸性变为碱性, pH 由 4.0 ~ 6.5 升高至 7 ~ 8,在弱碱性和中性介质中,铁离子和铬离子生成氢氧化物沉淀。主要反应如下:

阳极反应:



Fe^{2+} 与 Cr^{6+} 反应:

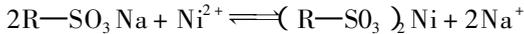


依据该原理可制造电解净化器,这是把电解沉淀、过滤及电源组成一体的净化器。

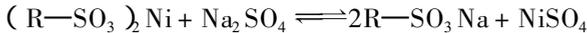
三、镀镍废水处理

镍是贵金属,常采用离子交换法处理镀液成分以硫酸镍、氯化镍为主的镀暗镍和镀光亮镍的清洗废水。废水中镍主要以 Ni^{2+} 形式存在, Ni^{2+} 与阳离子交换树脂上的钠离子进行交换而被除去,从而使废水得到净化。废水中存在的其他阳离子也同时被阳离子交换树脂除去。当阳离子交换树脂吸附饱和后,需进行再生处理,利用再生剂中的阳离子(如 H^+ 或 Na^+) 浓度占绝对优势的情况,将阳离子交换树脂上的镍和其他阳离子洗脱下来,使阳离子交换树脂恢复其交换能力。

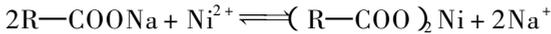
采用强酸阳离子交换树脂时,交换过程为:



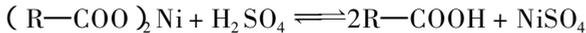
再生液为无水硫酸和除盐水配成 $1.1\text{mol/L} \sim 1.4\text{mol/L}$ 的溶液。



采用弱酸阳离子交换树脂时,交换过程为:



再生液为用化学纯硫酸和除盐水配成的溶液。



所用树脂应以钠型投入运行,弱酸盐阳离子交换树脂需用氢氧化钠和除盐水配成 $1.0\text{mol/L} \sim 1.5\text{mol/L}$ 的溶液作转型剂。



离子交换处理镀镍废水工艺流程最常用的是双阳柱全饱和工艺,如图 20-2-5 所示。所处理废水中镍离子含量一般在 $50\text{mg/L} \sim 200\text{mg/L}$ 。由于 Ca^{2+} 的交换势比 Ni^{2+} 大,在用离子交换法处理时,要求镀镍漂洗水尽量使用去离子水,以减少 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等杂质。

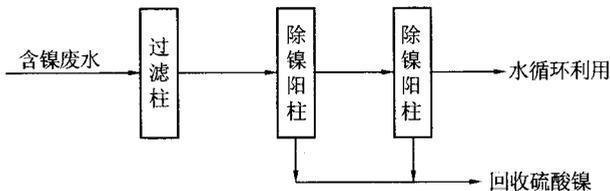


图 20-2-5 双阳柱全饱和离子交换处理镀镍废水工艺流程

四、酸、碱废水的处理

酸、碱废水指镀前预处理工序中的去油、酸洗中排出的废水,当预处理量较大时,这部分废水可单独处理。将酸碱废水合并进入调节池,进行自然中和,自然中和后废水一般呈酸性,还需进行投药中和或过滤中和处理。

(一)投药中和处理

投药中和可处理任何浓度的酸、碱废水,常用的碱性中和剂有石灰石(CaCO_3)、白云石($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)、石灰(CaO)、电石渣[含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$]、炉灰渣[含 CaO 、 MgO]、氢氧化钠、碳酸钠。中和剂用量见表 20-2-8 和表 20-2-9。实际用量约为理论量的 1.2~1.5 倍。

表 20-2-8 中和 1kg 酸或盐所需中和剂的理论量(kg)

酸式盐	CaO	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3	NaOH	Na_2CO_3	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
H_2SO_4	0.57	0.755	1.03	0.816	1.08	0.94
H_2SO_3	0.68	0.9	1.22	0.975	1.29	1.12
HNO_3	0.445	0.59	0.795	0.635	0.84	0.732
HCl	0.77	1.01	1.37	1.10	1.45	1.29
HF(29mol/L)	0.70	0.93	1.25	1.0	1.33	
H_3PO_4	0.86	1.13	1.53	1.22	1.62	1.41
FeSO_4	0.37	0.487	0.658	0.526	0.7	0.605
CuSO_4	0.376	0.463	0.626	0.551	0.664	0.576
FeCl_2	0.44	0.58	0.79	0.63	0.835	0.725

表 20-2-9 沉淀 1kg 重金属所需碱中和剂的理论投加量(kg)

重金属	CaO	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	NaOH	Na_2CO_3
Fe^{2+}	1.0	1.34	1.44	1.90
Fe^{3+}	1.5	2.01	2.16	2.85
Cu	0.88	1.16	1.26	1.68
Ni	0.96	1.26	1.36	1.81
Cr	1.62	2.13	2.31	3.07
Zn	0.86	1.14	1.22	1.62

中和处理可采用间歇式或连续式,图 20-2-6 是中和处理流程,连续式处理时应安装自动检测 pH 和投药的装置。

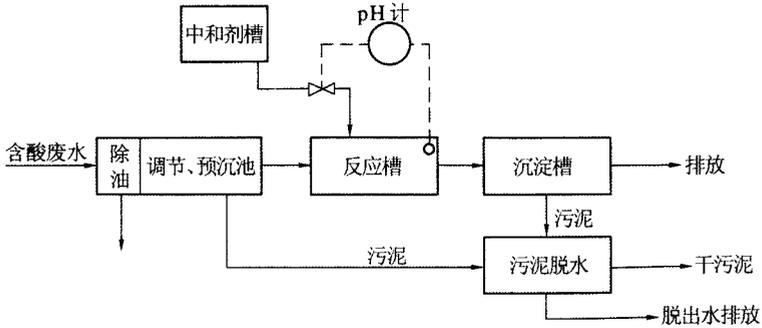


图 20-2-6 含酸废水中和处理流程

酸碱废水中往往会有许多金属离子,如铁、锌、铜、铝等,各种金属离子在一定的 pH 时能生成氢氧化物沉淀。表 20-2-10 是去除金属离子的最佳 pH 范围。

表 20-2-10 金属氢氧化物沉淀析出的 pH 范围

金属离子	pH	残留浓度(mg/L)	沉淀开始溶解 pH	沉淀溶解完成 pH
Al ³⁺	5.5 ~ 8	< 3	7.8	10.8
Cd ²⁺	> 10.5	< 0.1		
Cr ²⁺	7 ~ 9	< 2	12.0	15.0
Cu ²⁺	7 ~ 14	< 1		
Fe ²⁺	5 ~ 12	< 1		
Fe ³⁺	9 ~ 12	< 1	13.5	
Mn ²⁺	10 ~ 14	< 1		
Ni ²⁺	> 9	< 1		
Pb ²⁺	9 ~ 9.5	< 1	10.0	13.0
Sn ²⁺	5 ~ 8	< 1	10.0	13.5
Zn ²⁺	9 ~ 10.5	< 1	10.5	13.0

(二)过滤中和处理

对含重金属离子不多,含酸浓度低(硫酸小于 2g/L,盐酸、硝酸小于 20g/L)的酸性废水,可以采用过滤中和处理法。废水中含有的油类物质、悬浮物等杂质需进行预处理后再进入中和滤池,否则易堵塞滤层。滤料采用碳酸钙含量不小于 75%的石灰石,过滤中和后的废水用曝气或其他方法除去水中 CO₂ 并沉淀去渣。

过滤中和池目前使用较多的是恒滤速升流膨胀中和池以及在此基础上改进的变速升流膨胀中和滤池。图 20-2-7 是恒滤速升流膨胀中和过滤流程。过滤柱上下直径一样,滤速恒定。用石灰石作滤料时,滤速一般为 60m/h ~ 80m/h,滤料粒径为 0.5mm ~

3mm 滤料层厚 1m ~ 1.2m 滤料层膨胀率采用 50% 左右。处理后出水 pH 一般在 5 左右 滤池总高度 3m ~ 3.5m。

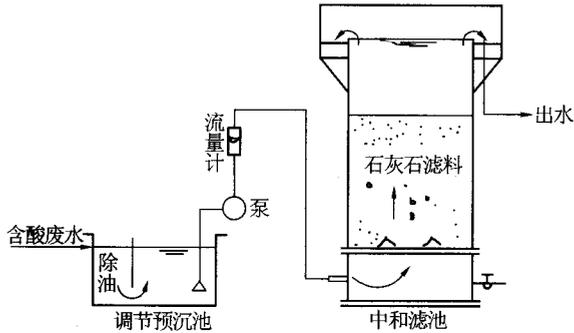


图 20-2-7 恒滤速升流膨胀中和过滤流程

当废水中含铁量较高时,滤料表面和滤料层中会形成氢氧化铁沉淀物,需定期反冲洗,将滤料层中积累的氢氧化铁、硫酸钙以及石灰石反应后剩下的杂质冲走,添补新料。一般每天冲洗 2~3 次,每次冲洗 5min 左右,反冲洗时,流速可增加到 100m/h 以上。

第三节 废气净化

在电镀的许多过程中,会产生大量废气。如酸洗、除油过程中产生的酸碱废气,镀铬过程中产生的铬酸废气,铜及合金、铝及合金的化学抛光、不良镀铜层和镀镍层的化学退除过程中产生的氮氧废气,氰化物电镀过程中产生的氰化物废气等等。这些废气在排入大气前,必须进行净化处理,否则将会污染空气,造成公害。

一、铬酸废气的净化

铬酸具有比重较大、易于凝聚的特点,酸雾废气在流动的空气中自然冷凝成雾滴,它们互相碰撞而凝聚成较大的液滴,利用这一原理设计了网格式铬酸回收器。回收器有立式(L型,图 20-2-8)和卧式(W型,图 20-2-9)。立式回收器的气流为下进上出,出口方向可在旋转 90°方位做任何选择。卧式回收器的气流方向是按图 20-2-9 安装时右进左出,气流方向不能颠倒。回收器的净化效率为 98%~99%,表 20-2-11 是回收器性能。

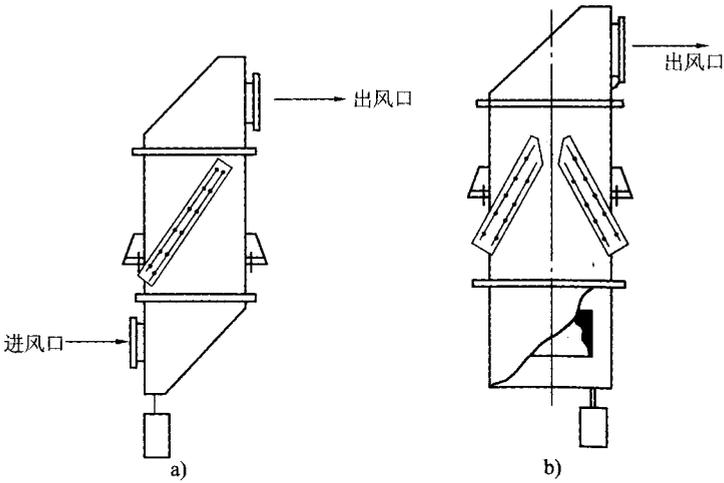


图 20-2-8 立式(L型)网格式铬酸回收器

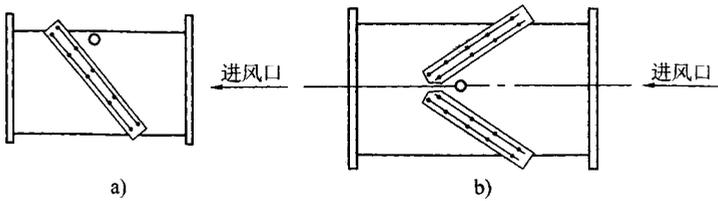


图 20-2-9 卧式(W型)网格式铬酸回收器

表 20-2-11 网格式铬酸废气净化回收器性能

型 号	L ₂ /W ₂	L ₃ /W ₃	L ₄ /L ₄	L ₆ /W ₆	W ₈	W ₁₂	W ₁₆
额定风量(m ³ /h)	2000	3000	4000	6000	8000	12000	16000
使用风量(m ³ /h)	1600 ~ 2400	2400 ~ 3600	3200 ~ 4800	4800 ~ 7200	6400 ~ 9600	9600 ~ 14400	12800 ~ 19600

净化回收器的箱体由硬聚氯乙烯板制成。回收器的关键部分是过滤器,由 8~12 层开有菱形网孔的硬聚氯乙烯塑料网板纵横交错地平铺叠成,每层板网厚 0.5 mm。菱形网孔板可用普通塑料窗纱代替,但净化效率稍低。

当含有铬酸颗粒的空气进入净化回收器的下箱体和主箱体时,空气流速降低,已经因相互碰撞而变大的液滴在重力作用下从空气中分离出来。当铬酸废气经过网格时,被分散而经过许多狭窄弯曲的通道,提高了互相碰撞的机会而更容易凝聚。在吸附和重力作用下,细小的铬酸雾滴附着在网格表面,不断凝聚变大,从网格上降落下来。分离出来

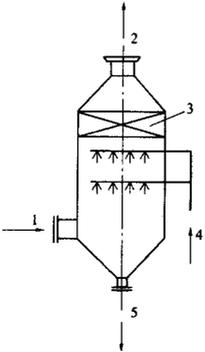
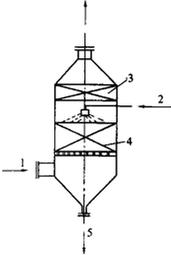
的铬酸沿排液管流入集液箱,净化后的空气经风机排出。

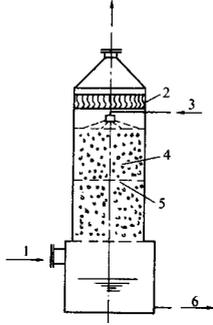
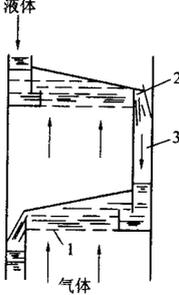
净化回收器安装时,底部必须保持水平,应高出地面 30cm 以上。回收器的风道应全部采用硬聚氯乙烯塑料,为防止硬聚氯乙烯过早老化,净化器不宜安装在烈日曝晒处。净化器内凝聚下来的铬酸必须能畅通的流出。为此集液管不能直通大气,每个回收器应带液封管。过滤网格应定期清洗,防止阻塞。

二、酸雾净化设备

酸雾常采用液体中和的方法进行净化处理,使用的装置有喷淋塔、填料塔、湍球塔、筛板塔等,如表 20-2-12 所示。

表 20-2-12 酸雾净化塔

名称	结构及工作原理	简图
喷淋塔	<p>喷淋塔是一种结构最简单的湿法吸收设备,废气从塔下部进入,自下向上流通。吸收剂从上向下分几层喷淋,进行净化洗涤。喷淋的液滴应大小适中,在塔上部可设 S 形挡水板以抑制水雾排出塔外。气体在喷淋塔横断面上的平均流速一般为 0.5m/h ~ 1.5 m/h,液气比 0.6L/m³ ~ 1.0L/m³,压力损失 100Pa ~ 200Pa</p> <p>喷淋塔吸收率低,仅适用于有害气体浓度低、处理气体量不大的情况</p>	 <p>1—有害气体入口 2—净化气体出口 3—液滴分离器 4—吸收剂入口 5—吸收剂出口</p>
填料塔	<p>在空塔内设置一至三层塑料网板托架,网板上堆放填料。在每层填料上方设溶液喷嘴,即成为填料塔。放入填料后,可以增大气液接触面积,吸收剂自塔顶向下喷淋,沿填料表面下降加湿填料,气体沿填料的间隙上升,在填料表面气液接触,进行吸收</p> <p>填料塔所用的填料有瓷质小环、鞍形和波纹填料、空心塑料花球等类型。空塔速度 0.5m/s ~ 1.5m/s,液气比 1L/m³ ~ 10L/m³,每米填料层的阻力一般为 400Pa ~ 600Pa</p>	 <p>1—有害气体入口 2—吸收剂入口 3—液滴分离器 4—填料 5—吸收剂出口</p>

名称	结构及工作原理	简 图
<p>湍球塔</p>	<p>湍球塔内设有开孔率较大的筛板,筛板上放置一定数量的轻质小球。气流通过筛板时,小球在其中湍动旋转,相互碰撞。吸收剂自上向下喷淋加湿小球表面,由于气、液、固互相接触,小球表面的液膜不断更新,提高了吸收效率。小球用聚乙烯或聚丙烯制造</p> <p>湍球塔的空塔速度一般为 $2\text{m/s} \sim 6\text{m/s}$,每段塔的阻力约为 $400\text{Pa} \sim 1600\text{Pa}$</p>	 <p>1—有害气体入口 2—液滴分离器; 3—吸收剂入口 4—轻质小球; 5—筛板 6—吸收剂出口</p>
<p>筛板塔</p>	<p>塔内设有几层筛板,气体自下而上经筛孔进入筛板上的液层,通过气体的鼓泡进行吸收。筛板上的开孔率一般为 $10\% \sim 18\%$,筛孔直径 $3\text{mm} \sim 8\text{mm}$。筛板上吸收液厚度一般为 30mm 左右,筛板上设有溢流堰以使液层厚度保持均匀。气液在筛板上交叉流动,提高了吸收效率</p> <p>筛板塔的空塔速度一般取 $1.0\text{m/s} \sim 3.5\text{m/s}$,空塔速度 1.0m/s 时的阻力约为 200Pa,空塔速度 3.5m/s 时的阻力约为 1000Pa</p>	 <p>1—筛板 2—溢流堰 3—降流管</p>

三、氮氧化物的净化处理

氮氧化物(NO_x)包括一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化氮(N_2O_3)、四氧化氮(N_2O_4)、五氧化氮(N_2O_5)。这些氧化物中,常温下能单独存在的主要是 NO_2 和 N_2O_4 。

氮氧化物中对人体危害较大的主要是 NO_2 、 N_2O_4 和 NO 。 NO_2 是一种棕红色有窒息性臭味的气体,具有强烈的刺激性,毒性比 NO 大 $3 \sim 4$ 倍, N_2O_4 毒性与 NO_2 相似。氮氧化物俗称“黄龙”,在用硝酸或含有较高浓度硝酸的混合液中进行酸洗、退镀或化学抛光时产生。表 20-2-13 是废气中 NO_x 的主要净化方法。

表 20-2-13 废气中 NO_x 的主要净化方法

净化方法		要 点
催化还原法	非选择性催化还原法	用 CH_4 、 H_2 、 CO 或其他燃料气体作还原剂与 NO_x 进行催化还原反应, 废气中的氧参加反应, 放热量大
	选择性催化还原法	用 NH_3 作还原剂将 NO_x 催化还原为 N_2 , 废气中的氧很少与 NH_3 反应, 放热量小
液体吸收法	水吸收法	用水作吸收剂对 NO_x 进行吸收, 吸收效率低, 仅可用于气量较小、净化要求不高的场合, 不能净化含 NO 为主的 NO_x
	稀硝酸吸收法	用稀硝酸作吸收剂对 NO_x 进行物理吸收与化学吸收; 可回收 NO_x , 但消耗动力较大
	碱性溶液吸收法	用 NaOH 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NH_4OH 等碱性溶液作吸收剂对 NO_x 进行化学吸收, 对含 NO 较多的 NO_x 废气则净化效率低
	氧化-吸收法	对含 NO 较多的 NO_x 废气用浓 HNO_3 、 O_2 、 NaClO_2 、 KMnO_4 等作氧化剂, 先将 NO 部分氧化为 NO_2 , 然后再用碱溶液吸收, 使净化效率提高
	吸收-还原法	将 NO_x 吸收到溶液中, 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 NH_4HSO_3 、 Na_2SO_3 等还原剂反应, NO_x 被还原为 N_2 , 其净化效果比碱溶液吸收法好
吸附法		用活性炭、丝光沸石、分子筛、泥煤、风化石等吸收废气中的 NO_x

(一) 活性炭吸附法

活性炭吸附氮氧化物的机理是依靠吸附剂与吸附质之间的分子运动力、化学键力与静电引力, 形成物理吸附、化学吸附和交换吸附。物理吸附存在于活性炭的表面, 化学吸附需要在高温条件下才能进行解析, 使饱和状态下的活性炭活化。交换吸附聚集在吸附剂表面带电点上, 吸附过程中伴随着等量的离子交换。上述三种机制中, 物理吸附是主要的。

选用活性炭时应采用孔径稍大于 NO_x 分子直径的活性炭。活性炭对 NO_x 的吸附量随温度的升高而下降。由于活性炭对强极性水分子也具有良好吸附作用, 在高温高湿情况下水分子能取代已吸附的 NO_x 分子, 因此可用蒸汽加温或沸水煮的方法使吸附饱和的活性炭脱附再生。

活性炭的再生工艺如下:

(1) 将吸附氮的活性炭放在 10% ~ 20% 氢氧化钠溶液中浸泡, 同时搅拌, 把二氧化氮解析出来。

(2) 水洗, pH 在 7 ~ 8 之间。

(3) 用 10% ~ 20% 的硫酸溶液浸泡 1h, 进行活化。

(4) 水洗至 pH 达 6~7 之间。

(5) 将活性炭放在封闭容器中, 通入 170kPa~200kPa 绝对大气压的蒸汽, 烘干 1d~2d。

(二) 氢氧化钠吸收法

一般使用 5% 以下的氢氧化钠水溶液进行吸收, 一氧化氮只被该水溶液略微吸收。当氢氧化钠水溶液的浓度超过 5% 时, 吸收效率降低。当氢氧化钠溶液浓度低于 1% 时, 吸收效率急剧下降, 需更换新液。氢氧化钠吸收的过程包括:

(1) 一氧化氮与二氧化氮生成三氧化二氮, 然后向液面扩散。

(2) 三氧化氮溶于水生成亚硝酸。

(3) 生成的亚硝酸与氢氧化钠发生中和反应。吸收反应如下:

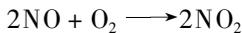
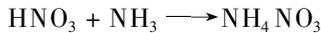


(三) 氢氧化钠、双氧水、硫化钠吸收法

将三个填料塔串联, 第一级塔的吸收液为氢氧化钠, 第二级塔加入双氧水氧化剂, 把一氧化氮氧化成二氧化氮, 第三级塔用硫化钠(Na_2S)作为还原剂。三级吸收法的吸收率在 94% 以上。

(四) 氨、碱两级吸收

用氨中和时, 反应如下:

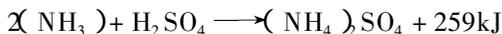


氨中和气相反应可在碱液吸收前的风道中进行, 也可在专门的气相反应塔中进行。为加速反应应设置旋流装置, 起搅拌作用。吸收塔常采用填料塔。为防止氨及 NO_x 泄漏, 宜采用负压反应和吸收, 即将排风机设在系统的最后面, 如图 20-2-10 所示。

四、其他含酸废气的净化

(一) 硫酸废气净化

由于硫酸溶解度较大, 且挥发性小, 可采用简单的水吸收, 用填料塔或筛板塔。也可采用稀氢氧化钠溶液或氨溶液进行中和处理。



碱性溶液中中和酸反应,应设沉淀箱沉淀渣滓,净液通过溢流循环使用。当碱液的 pH 达到 8~9 时,需更换新的碱液。

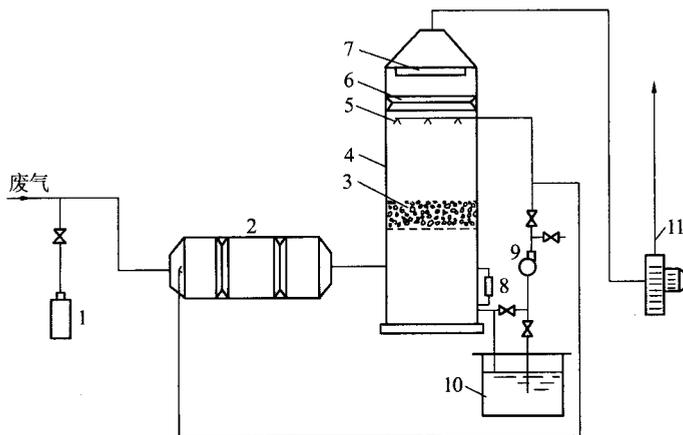


图 20-2-10 氨碱两级吸收 NO_x

- 1—氨瓶 2—卧式气相反应塔 3—多孔塑料球 4—填料吸收塔 5—喷嘴;
6—旋流板 7—挡溅环 8—液位表 9—泵 10—碱液槽 11—风机

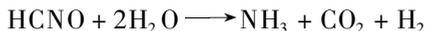
(二) 氯化氢废气的净化

氯化氢无色,极易溶解于水,氯化氢在水中的溶解度随着其分压的升高而增大,随着温度上升而减少。水的温度愈低吸收效率愈高。常用水或 1% 以下的稀氢氧化钠溶液吸收氯化氢废气。

(三) 氰化物废气的净化

含氰化物废气一般可采用硫酸亚铁或氯系氧化剂吸收。用 0.1%~0.7% 的硫酸亚铁水溶液在空塔中作喷淋吸收,当流速为 $1.5\text{m/s} \sim 1.8\text{m/s}$,洗涤 $3\text{s} \sim 4\text{s}$ 时,净化效率可达 98%。

用次氯酸钠水溶液吸收时,最终生成 H_2 、 NH_3 和 CO_2 :



吸收液宜用氢氧化钠将 pH 调至弱酸性。

第二十一篇

表面处理新标准

热喷涂 自熔合金 喷涂与重熔

GB/T 16744—2002

代替 GB/T 16744—1997

目 次

前言

- 1 范围
- 2 规范性引用文件
- 3 设计考虑
 - 3.1 原则
 - 3.2 基体金属
- 4 自熔合金选择
 - 4.1 选择
 - 4.2 成分
 - 4.3 最后机械加工
- 5 工件预处理
 - 5.1 准备工作
 - 5.2 表面预处理方法
 - 5.3 清洁度
- 6 工艺
 - 6.1 边喷边熔
 - 6.2 先喷后熔
 - 6.3 喷涂方法
- 7 供粉状态和质量要求
 - 7.1 化学成分
 - 7.2 粉末粒度范围
 - 7.3 供货状态
 - 7.4 证书
 - 7.5 硬度

附录 A(资料性附录) 镍基自熔合金重熔涂层近似硬度指南

附录 B(资料性附录) 自熔合金涂层分类及标记

前 言

本标准修改采用 ISO 14920 :1999《热喷涂 自熔合金的喷涂和重熔》(英文版)。

本标准根据 ISO 14920 :1999 重新起草,本标准与 ISO 14920 相比主要差异如下:

——取消 ISO 14920 的前言;

——直接引用了国际标准(ISO 14920 中引用的是相对应的欧洲标准);

——在 7.5.2 中,将原 ISO 14920 的“每读数之间相距 8mm”删去,因为在 10mm × 10mm 面上,不能按标准要求读出相距 8mm 的 7 个读数,而且 ISO 6508 中另有规定;

——附录 A 增加了名称“镍基自熔合金重熔涂层近似硬度指南”;用“镍基自熔合金代号及预期硬度”代替“自熔合金和预期的硬度”;

——删去 ISO 14920 中附录 ZA(资料性附录)引用标准中与欧洲标准对应的国际标准;

——根据 GB/1.1 的要求,分别将 ISO 14920 中 3.1 和 7.5.1 的悬置段改为本标准的 3.1(原则)和 7.5.1,分别将 ISO 14920 中的原 3.1 和 7.5.1 改为本标准的 3.2 和 7.5.2;

——在附录 A 表 A.1 中增加了“对应的国内代号”一栏。

本标准代替 GB/T 16744—1997《热喷涂 自熔合金涂层》,但根据我国实情,将其第 3 章内容缩写成本标准附录 B(资料性附录)。

本标准附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:武汉材料保护研究所。

本标准主要起草人:伍建华。

热喷涂 自熔合金喷涂与重熔

1 范 围

本标准规定了为获得均匀扩散结合的涂层而采用边喷边熔或先喷后熔的自熔合金热喷涂方法。

2 规范性引用文件

下列标准中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ISO 6508 金属材料 硬度试验 洛氏硬度试验(A、B、C、D、E、F、G、H、K 标尺)

ISO 14232:2000 热喷涂 粉末 成分 供货技术条件

3 设计考虑

3.1 原则

设计时应考虑下列各因素,以确定喷涂重熔的合金涂层是否适合所确定的工程应用。

3.2 基体金属

3.2.1 当对涂层进行重熔时,应考虑加热过程对基体的热影响,包括:

- 变形;
- 氧化;
- 产生应力;
- 力学性能和(或)冶金性能的不可逆变化。

马氏体钢易产生应力开裂。碳、铝、钛、镁、硫、硫化物、磷和氮含量较高的合金可在涂层中产生孔隙,并可能使基体产生应力开裂倾向。

3.2.2 需喷涂重熔涂层处理的工件通常要减小设计尺寸,应考虑设计尺寸减小对所要求的物理性能的影响,同时还应考虑所制备的喷涂加重熔涂层可能具有不同的物理性能。

3.2.3 喷涂重熔涂层可能会影响工件的疲劳强度、耐冲击性和其他性能。

4 自熔合金选择

4.1 选择

涂层合金的选择将决定最终涂层的性能,例如:

- 硬度;
- 耐磨性和耐腐蚀性;
- 机械加工性;
- 适用性。

4.2 成分

涂层成分将决定最终涂层的性能,应考虑应力在使用中的影响。

经受马氏体相变的基体需要韧性高的涂层合金,应考虑随后热处理的需要。

镍基自熔合金重熔涂层的近似硬度指南见附录 A。

4.3 最后机械加工

4.3.1 在选择自熔合金时,应考虑其机械加工性能。

4.3.2 许多自熔合金涂层尤其是高硬度喷涂重熔涂层不能用标准切削刀具加工,只能采用合适的砂轮进行磨削。选择适用的机械加工工具,应征求制造者的意见。

4.3.3 当加热重熔时,对可能受加热影响的其他区域应在完成喷涂工序后再进行最后的机械加工。

5 工件预处理

5.1 准备工作

5.1.1 所有要处理的工件表面都应无油、脂等污染物。应特别注意多孔性工件孔隙中的油和脂可能会在预热或喷涂过程中渗出。

5.1.2 要进行热喷涂的表面上任何原来的表面处理层,例如氮化层、电镀层或其他防护涂层都应先除去之后才可进行表面预处理。

5.1.3 当把表面机械加工作为工件表面预处理的一部分时,该机械加工表面以及经这样预处理的区域的端部和边缘的轮廓应适合喷涂工艺。

若要求喷涂层的终止处不是工件端部或边缘,应将该处凹切的边缘机械加工成 30° ~ 40° 的角度,并与邻近表面均匀平滑过渡。

在涂层应精加工为方角边缘的部分,相关边缘应比建议的精加工总尺寸大,并在喷

涂结束后,机械加工到最后尺寸。

5.2 表面预处理方法

5.2.1 表面应采用标准的棱角砂粒喷砂或其他相应的预处理方法处理。

5.2.2 喷砂操作应只限于要进行喷涂的区域,其邻接区应以最适合具体工件的方法进行遮蔽,采用的遮蔽材料应耐喷砂粒子冲击,并不污染已经预处理的邻近表面。

5.2.3 遮蔽材料应耐喷涂温度,必要时还要耐重熔温度,而且不污染要喷涂的表面。

5.2.4 要求不被外来物污染的孔和其他开口应堵塞起来。建议用钢塞或橡皮塞,塞子的形状和定位要使其不致遮蔽任何要进行预处理的表面。经过喷砂处理之后,应取出塞子,并换之以适当形状的碳棒,以防止涂层材料进入,碳棒要充分突出,以便在后续机械加工中露出其顶部表面。

5.3 清洁度

经过预处理后,要喷涂的表面不得再受污染。应确保经预处理的表面不再受油、脂、水或指印污染,若受到污染,则表面应重新进行预处理。

6 工 艺

6.1 边喷边熔

这是采用氧-乙炔火焰喷焊枪的手工艺。

将适用的自熔合金粉末由粉斗送入气流,通过火焰喷涂于工件上,同时在工件上原位熔化。这是利用火焰连续预热工件、供入并熔化粉末产生涂层的工艺。涂层的性能取决于所选择的自熔合金粉末。

6.1.1 粉末粒度范围

粉末粒度范围由喷焊枪制造厂选择和设计的送粉参数决定。为了避免送粉不畅或堵塞,应按喷焊枪制造厂推荐的粒度范围购置粉末。

6.1.2 涂层厚度

涂层厚度的限制取决于所选择的合金、所要求的涂层质量、以及可接受的残余应力水平,残余应力会随涂层厚度增加而增大,涂层越厚对操作人员的技术要求越高。

6.2 先喷后熔

利用粉末火焰喷涂枪或其他适合的喷涂方法将涂层材料喷涂于工件上,并达到所需厚度,然后对此喷涂层进行重熔。

涂层的重熔是独立操作工序,在喷涂之后应尽快采用以下方法完成:

——利用氧-乙炔火焰进行重熔;

- 感应重熔；
- 加热炉重熔(真空或惰性气体)；
- 激光重熔；
- 其他加热工艺。

6.2.1 粉末粒度范围

粉末粒度范围由火焰喷涂枪制造厂选择和设计的送粉参数决定。为了避免送粉不畅或堵塞,应按其推荐的粒度范围购置粉末。

6.2.2 涂层厚度

通常涂层厚度限为 1.6mm,最好为 1mm。喷涂态的涂层可能要加厚 25%,以考虑重熔过程中发生的收缩。

6.3 喷涂方法

6.3.1 总则

经过表面预处理之后,应在表面发生任何肉眼可见的劣化之前尽快进行喷涂。

6.3.2 预热

要喷涂的表面应在喷涂前进行预热,预热温度取决于基体成分。进行预热操作时要避免表面污染或局部过热。

6.3.3 喷涂

喷涂应连续进行直到涂层达到足够的厚度,以考虑重熔过程中涂层的收缩。喷涂之后,不应出现涂层从基体上明显起皮或涂层开裂的情况。若发现此类缺陷,应除去涂层,重新进行预处理和喷涂工序。

6.3.4 重熔涂层

应将涂层加热到所选自熔合金熔化温度范围内进行重熔。应充分加热使涂层与基体金属界面达到此温度以确保发生扩散。可利用氧-燃料火焰,例如氧-乙炔火焰、感应加热、激光或加热炉(真空或惰性气体)进行重熔。

加热速度、时间及温度范围是重熔的关键,而且它们将随涂层合金成分、工件的尺寸和复杂程度而变化。应避免在熔化温度范围长时间加热,以防止涂层与基体金属之间的过度扩散、涂层变形和材料烧损。

合适的重熔温度可通过涂层呈现出通常称之为“镜面”的涂层外观变化来指示。喷涂表面的各部分都应呈现这种“镜面”,但用焊枪或感应圈加热时,“镜面”逐渐呈现,加热炉重熔时则同时呈现。重熔过程中发生的局部“热斑”外观是局部丧失附着力的结果,此涂层应予报废。

6.3.5 冷却

重熔之后,为避免不均匀应力产生裂纹和(或)变形,应将工件置于保温材料中或置于可控温度加热炉中延缓冷却。

易发生马氏体相变的基体喷涂重熔后,需采取特殊冷却程序,可能要进行后续热处理,以保持基体金属的设计性能。应采用膨胀系数低,延性高的粉末喷涂这类基体金属。

7 供粉状态和质量要求

7.1 化学成分

采用适当的试验方法确定自熔合金粉末的化学成分。

7.2 粉末粒度范围(见 6.2.1)

典型粒度范围(见 ISO 14232:2000 的 3.3)覆盖了适于自熔合金粉末喷涂的各种设备规范。当进行测定时,其粒度分布(PSD)最大可有 2% 数量的粉末粒度超过上限,它们的最大值可达到最接近上限值的上一号标准筛孔尺寸,同时可有 5% 数量的粉末粒度低于下限。

7.3 供货状态

粉末应干燥,无杂质。

粉末应盛于密封容器中。特殊包装要与粉末制造厂协商。

应根据相应的安全规定在粉末容器上标明“使用前拌匀”字样,粉末容器上还应明确标出粉末成分、重量和批号。

7.4 证书

制造厂应提供检验合格证以证明其每批产品都符合其说明书的技术要求。

7.5 硬度

7.5.1 通常认为符合规定的硬度范围比自熔合金准确的化学成分更重要。供需双方应通过协议来明确购货技术要求。在可能条件下,应用喷涂于待喷基体金属试样上的试验涂层进行硬度试验,若不可能,则应利用标准硬度试验程序对按特定硬度范围选用的粉末进行试验。

7.5.2 标准硬度试验

——试验试样:50mm×50mm×(6.0~6.5)mm 的碳钢。

——试验试样制备:

a)喷涂重熔涂层试样制备按 ISO 6508 进行;

b)试样边缘应具 2mm 倒角

粉末样品在所选择批次中应具有代表性。

——喷涂 采用喷涂枪的标准工艺规范,喷涂 1.0mm ~ 2.0mm 厚的均匀涂层。

——重熔 喷涂涂层的重熔应采用最佳的方法进行(见 6.3.4)。

——冷却 允许自然冷却到至少 500℃。

——硬度试验准备。

a) 磨试片的底面;

b) 磨试验面,以准备至少 10mm × 10mm 的面积,而且保证重熔涂层厚度至少有 1mm。

最少读取 7 个读数,去除读数的最高值和最低值,取余下 5 个读数值的平均值,所得结果将构成产品证书(见 7.4)的一部分。

附录 A

镍基自熔合金重熔涂层近似硬度指南

(资料性附录)

镍基自熔合金涂层的近似硬度见表 A.1。

表 A.1 镍基自熔合金代号及预期硬度

符合 ISO 14232 的自熔合金代号	对应的国内代号	自熔合金涂层预期硬度 HRC
2.8 2.9 2.10 2.11	Ni30 ~ Ni40	30 ~ 40
2.12	Ni40 ~ Ni50	40 ~ 50
2.16 2.17 2.18 2.19 2.21	Ni50 ~ Ni60	50 ~ 60

注 若硬度是购货技术要求的必要部分,则需方应提出所要求的自熔合金涂层硬度范围,以及所采用的喷涂设备种类。

为了满足需方要求,可提出与 ISO 14232 所规定的成分允差不同的成分允差。

附录 B

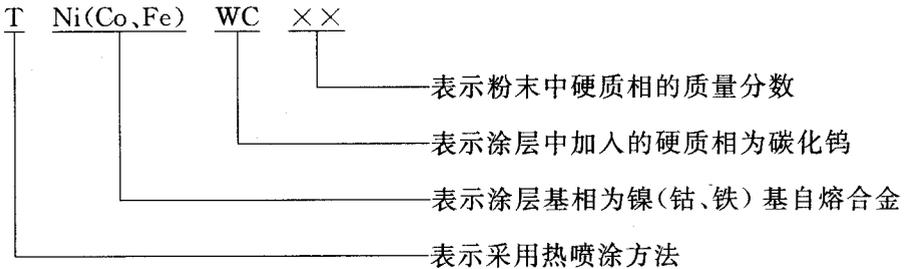
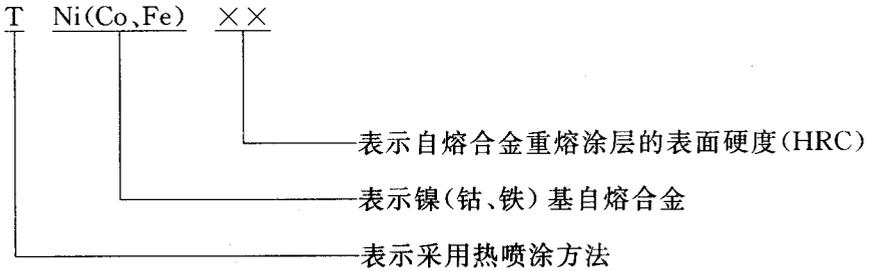
自熔合金涂层分类及标记

(资料性附录)

B.1 自熔合金涂层分类

自熔合金涂层可分为镍基、钴基及铁基三大系列。

B.2 涂层标记



钢铁工件涂装前磷化处理技术条件

GB/T 6807—2001

代替 GB/T 6807—1986

前 言

本标准是对 GB/T 6807—1986 的修订,主要技术内容有如下改变:

——根据 GB/T 1.1 要求,增加了前言、范围和引用标准部分;

——删除原标准中的“2.8.2、3.3.2”和与之相关的“附录 D 点滴法(参考件)”。

本标准的附录 A 是标准的附录,附录 B 是提示的附录。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 6807—1986。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:武汉材料保护研究所。

本标准主要起草人:李新立、殷雄智、李安忠、霍冬枝、万军。

本标准 1986 年 8 月 28 日首次发布。

中华人民共和国国家标准

GB/T 6807—2001

钢铁工件涂装前磷化处理技术条件

Specifications for phosphating treatment of
iron and steel parts before painting

代替 GB/T 6807—1986

1 范 围

本标准规定了钢铁工件涂装前的磷化膜分类、技术要求、检验方法及验收规则。

本标准适用于钢铁工件涂装前的磷化处理。经处理所形成的磷化膜用作涂装底层，以增强涂膜与钢铁基体的附着力及耐蚀性，提高钢铁工件的涂装质量。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 1765—1979 测定耐湿热、耐盐雾、耐候性(人工加速)的漆膜制备法
GB/T 1771—1901 色漆和清漆 耐中性盐雾的测定(eqv ISO 7253 :1984)
GB/T 2828—1987 逐批检查计数抽样程序及抽样表(适用于连续批的检查)
GB/T 9286—1998 色漆和清漆 漆膜的划格试验(eqv ISO 2409 :1992)
GB/T 9792—1988 金属材料上的转化膜 单位面积上膜层质量的测定 重量法
(eqv ISO 3892 :1980)
HG/T 2594—1994 各色氨基烘干磁漆

3 磷化膜分类

磷化膜按其膜重及用途的分类见表 1。

4 技术要求

4.1 待处理的工件应符合下列要求

表 1 磷化膜分类

分类	膜重 g/m ²	膜的组成	用途
次轻量级	0.2 ~ 1.0	主要由磷酸铁、磷酸钙或其他金属的磷酸盐所组成	用作较大形变钢铁工件的涂装底层或耐蚀性要求较低的涂装底层
轻量级	1.1 ~ 4.5	主要由磷酸锌和(或)其他金属的磷酸盐所组成	用作涂装底层
次重量级	4.6 ~ 7.5	主要由磷酸锌和(或)其他金属的磷酸盐所组成	可用作基本不发生形变钢铁工件的涂装底层
重量级	> 7.5	主要由磷酸锌、磷酸锰和(或)其他金属的磷酸盐组成	不宜作涂装底层

4.1.1 无特别规定时,工件的机械加工、成型、焊接和打孔应在处理前完成。

4.1.2 工件的表面质量应符合相应技术文件的规定。

4.2 工件的热处理

特殊用途的工件,应在磷化处理前消除应力及磷化处理后消除氢脆。

4.3 前处理

4.3.1 工件表面的油污、锈及氧化皮可用一种或几种方法清理。

4.3.2 脱脂后的工件,不应有油脂、乳浊液等污物,其表面应能被水完全润湿。

4.3.3 酸洗后的工件,不应有目视可见的氧化物、锈及过腐蚀现象。

4.3.4 喷抛丸清理后的工件,不应有漏喷、磨料粘附、锈蚀及油污,其表面应露出金属本色。

4.4 磷化处理

4.4.1 磷化处理的主要施工方法可采用浸渍法、喷淋法或浸喷组合的方法进行。

4.4.2 对于轻度油污或锈蚀的工件,一般应采用脱脂、除锈、磷化和钝化分步处理,特殊情况下可采用脱脂、除锈、磷化和钝化多合一处理。

4.4.3 磷化处理可以在以锌、锰、锌钙、碱金属、其他金属或氨的磷酸二氢盐为主要成分的溶液中进行。

4.4.4 磷化槽液的配制、调整及管理应按相应的工艺规范进行。

4.4.5 所有接触磷化液的设备(管道、喷头、泵、槽体等)应耐磷酸盐腐蚀,应不影响磷化液性能及损害磷化膜质量。

4.4.6 工件表面生成的磷化膜应符合 4.6、4.7、4.8 及 4.9 的技术要求。

4.5 后处理

4.5.1 为了提高磷化膜的耐蚀性能,水洗后的磷化工件可以在适当的钝化液中进行钝化,但不得影响涂层附着力。

4.5.2 磷化或钝化后的工件,一般应进行水洗,为了提高工件表面的清洗质量,最好采用脱离子水作最终水洗。

4.5.3 最终水洗后的工件,根据后面涂装需要,可选择干燥后涂装,或不干燥直接涂装。

4.5.4 为了防止工件表面被污染或返锈,干燥后应尽快地涂装。磷化与涂装间隔一般不超过 16h,对特殊的加工工序及特殊的工件可适当延长间隔时间,但此期间内的工件表面不得被污染或返锈。

4.6 磷化膜外观

4.6.1 磷化后工件的颜色应为浅灰色到灰黑色或彩色,膜层应结晶致密、连续和均匀。

4.6.2 磷化后的工件具有下列情况或其中之一时,均为允许缺陷;

4.6.2.1 轻微的水迹、钝化痕迹、擦白及挂灰现象;

4.6.2.2 由于局部热处理、焊接以及表面加工状态的不同而造成颜色和结晶不均匀;

4.6.2.3 在焊缝处无磷化膜。

4.6.3 磷化后的工件具有下列情况之一时,均为不允许缺陷:

4.6.3.1 疏松的磷化膜层;

4.6.3.2 有锈蚀或绿斑;

4.6.3.3 局部无磷化膜(焊缝处除外);

4.6.3.4 表面严重挂灰。

4.7 磷化膜重

测定磷化膜重按 GB/T 9792 的规定。磷化膜重应符合表 1 所列数值。磷化膜厚度与膜重的换算关系参考附录 B(提示的附录)。

4.8 磷化膜耐蚀性

按 5.3 检验磷化膜耐蚀性,经 1 h,基体金属不应出现锈蚀(棱边、孔、角及焊缝处除外)。

4.9 涂膜耐蚀性

按 5.4 检验涂膜耐蚀性,锌系、锰系、锌钙系磷化膜的涂装试样经 24h 耐中性盐雾试验后,铁系磷化膜的涂装试样经 8h 耐中性盐雾试验后,除划痕部位处,涂膜应无起泡、脱落及锈蚀等现象。

注:划痕部位系指划痕任何一侧的附近宽度 0.5mm 范围内。

5 检验方法

5.1 外观检验

在天然光或混合照明条件下,用目视检查。天然光照度要求不小于 100 lx,采光系数最低值为 2%;混合照明的光照度要求不小于 500 lx。

5.2 磷化膜重测定法

按 GB/T 9792 规定的方法测定膜重。

5.3 磷化膜耐蚀性检验

磷化试样(已降至室温)立即浸入 3% 的氯化钠(NaCl)水溶液中,在 15~25℃下,保持规定的时间,取出试样,洗净、吹干,目视检查磷化表面是否出现锈蚀。

5.4 涂膜耐蚀性能检验

5.4.1 经 4.3、4.4 及 4.5 处理的磷化试样,按 GB/T 1765—1979 制备方法 3 中的规定,制备厚度为 25~35 μm 符合 HG/T 2594—1994 的白色氨基烘干磁漆涂膜试样,待试。

5.4.2 制备后的涂膜试样,按 GB/T 9286 推荐的切割刀具将涂膜划成长 12cm 的交叉对角线(划痕深至钢铁基体,对角线不贯穿对角,对角线端点与对角成等距离),取试样三片,划痕面朝上,然后将涂膜试样置于符合 GB/T 1771 的盐雾试验箱中,按其规定的试验条件连续试验。

5.4.3 检查时,取出试样,用自来水冲净试样表面上所沉积的盐份,冷风快速吹干(或毛巾、滤纸吸干),目视检查试样表面。

6 验收规则

6.1 工件磷化后的质量检验包括磷化膜外观、磷化膜重、磷化膜耐蚀性及涂膜耐蚀性检验。由于数量、尺寸及形状等原因不能对整个磷化工件检验时,应按下列方法之一制作试样:

6.1.1 从实际工件切取一部分;

6.1.2 用与工件相同的材质制备尺寸为 70mm×150mm 的试样与工件同时进行处理。

6.2 外观检验按下列规定:

6.2.1 大工件和重要工件应 100% 进行检验并逐一验收。

6.2.2 一般工件(包括小工件)可按 GB/T 2828 抽样检验验收,检验规则见附录 A(标准的附录)。

6.3 测定磷化膜重时,若受试的三个平行试样的平均值不合格,则再取三个试样进行复

验,若其平均值仍不合格,则该批产品为不合格。

6.4 磷化膜耐蚀性检验时,应从每批工件中抽取三件试样进行检验,只要其中有一件不合格,则再取双倍试样进行复验。复验结果只要仍有一件不合格,则采用 6.6 条的规定进行检验并以其结果为准。

6.5 对磷化膜重量及涂膜耐蚀性的抽验,应在下列情况之一时进行:

6.5.1 新设计投产的产品;

6.5.2 企业规定的周期检验;

6.5.3 设备、工艺或槽液配方改变;

6.5.4 其他认为必要时的检验。

6.6 检验涂膜耐蚀性时,在受试的三个试样中,只要其中有一个试样不合格,则再取双倍试样复验。复验结果只要仍有一个试样不合格,则该批产品为不合格。

附录 A

磷化膜外观检验规则

(标准的附录)

本规则适用于一般工件磷化后的外观检验。

A1 磷化膜的外观检验应符合 GB/T 2828 的有关规定。

A2 缺陷分类:磷化膜的外观缺陷分为轻缺陷及重缺陷。4.6.2 款中的允许缺陷属于轻缺陷,而 4.6.3 款中的不允许缺陷属于重缺陷。

A3 外观检查时,一般根据磷化膜的外观颜色及膜重进行验收。以有无重缺陷来判断合格或不合格,轻缺陷一般不用于判断合格或不合格。

A4 逐批检查采用一次抽样方案,初次检查为正常检查,其缺陷类型、合格质量水平及检查水平见表 A1。

表 A1 缺陷类型、合格质量水平及检查水平

缺陷类型	重缺陷
检查项目	第 4.6.3.1、4.6.3.2、4.6.3.3 及 4.6.3.4 项
合格质量水平(AQL)	0.25
检查水平	II

A5 放宽检查,加严检查及暂停检查按 GB/T 2828—1981 中 3.2.4.2 转移规则的规定。

附录 B
磷化膜厚度和膜重的换算关系
(提示的附录)

磷化膜厚度(μm)和膜重(g/m^2)换算关系见表 B1。

表 B1 磷化膜厚度与膜重换算关系

厚度 μm	膜重 g/m^2
1	1 ~ 2
3	346
5	5 ~ 15

注

- 1 次轻量级磷化膜重与厚度之比约为 1。
- 2 轻量级磷化膜重与厚度之比约为 1 ~ 2。
- 3 磷化膜重与厚度之比一般在 1 ~ 3 之间。

金属覆盖层

钢铁制品热浸镀铝 技术条件

GB/T 18592—2001

前言

- 1 范围
 - 2 引用标准
 - 3 定义
 - 4 热浸镀铝层的分类
 - 5 材料的质量要求
 - 6 热浸镀铝工艺流程
 - 7 热浸镀铝工艺方法
 - 8 热浸镀铝层的宏观检查
 - 9 热浸镀铝层的涂敷量测定(称重法)
 - 10 热浸镀铝层的厚度测量
 - 11 扩散型热浸镀铝层的孔隙级别评定
 - 12 扩散型热浸镀铝层的裂纹级别评定
 - 13 扩散型热浸镀铝层与基体金属界面类型评定
 - 14 热浸镀铝件的力学性能
 - 15 抽样与检验项目的确定
 - 16 产品验收
 - 17 产品包装与标记
- 附录 A(标准的附录) 热浸镀铝层涂敷量试验方法 溶解称重法
- 附录 B(标准的附录) 扩散型热浸镀铝层孔隙级别显微镜评定法
- 附录 C(标准的附录) 扩散型热浸镀铝层裂纹级别显微镜评定法
- 附录 D(提示的附录) 扩散型热浸镀铝层与基体金属界面类型评定

前 言

为满足热浸镀铝产品的进出口贸易和对外经济技术交流,特制定此项热浸镀铝国家标准。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 都是标准的附录;

本标准的附录 D 是提示的附录。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:武汉材料保护研究所、湖北云梦化工机械厂。

本标准参加起草单位:中国科学院力学研究所。

本标准主要起草人:赵晓勇、吴勇、夏原。

中华人民共和国国家标准

GB/T 18592—2001

金属覆盖层

钢铁制品热浸镀铝 技术条件

Metallic coating—Hot dipped aluminum coatings
on ferrous articles—Specification

1 范 围

本标准规定了钢铁热浸镀铝工艺要求和热浸镀铝层质量检验方法。本标准适用于耐热耐腐蚀要求的钢铁结构制品。不适用于连续式生产的热浸镀铝薄板、带材和线材制品。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 228—1987 金属拉伸试验法

GB/T 1196—1993 重熔用铝锭

GB/T 4956—1985 磁性金属基体上非磁性覆盖层厚度测量 磁性方法(eqv ISO 2178 :1982)

GB/T 6462—1986 金属与氧化物覆盖层 横断面厚度显微镜测量方法(eqv ISO 1463 :1982)

GB/T 9790—1988 金属覆盖层及其他有关覆盖层 维氏和努氏显微硬度试验
(neq ISO 4516 :1980)

3 定 义

本标准采用下列定义。

3.1 热浸镀铝(热浸铝、热镀铝、液体渗铝) hot dipped aluminum

将钢铁工件浸入熔融铝液中并保温一定时间,使铝及其他附加元素覆盖并渗入钢铁表面,获得热浸镀铝层的工艺方法。

3.2 热浸镀铝层 hot dipped aluminum coating

采用热浸镀铝工艺方法在钢件表面形成的铝及铝铁合金层,分为浸渍型热浸镀铝层和扩散型热浸镀铝层。

3.3 浸渍型热浸镀铝层 as-dipped aluminum coating

直接在铝液中热浸镀后得到的镀层。外层为铝敷盖层,内层为铝铁合金层。

3.4 扩散型热浸镀铝层 diffused aluminum coating

在铝液中热浸镀后再经扩散处理得到的热浸镀铝层。该层全部由铝铁合金层构成。

3.5 铝覆盖层 aluminum overlay

浸渍型热浸镀铝层的外表层,其成分基本上与铝液成分相同。

3.6 合金层 alloy layer

主要由铝、铁互扩散形成的铝铁合金构成。

3.7 有效浸镀铝区 effective area of hot dipped aluminum

在铝液中,铝液成分和加热温度都能满足热浸镀铝工艺要求的装料区域。

3.8 漏镀 uncoating

浸渍型热浸镀铝制品外观检查存在的局部未浸镀上铝的现象。

3.9 漏渗 undiffusing

扩散型热浸镀铝制品外观检查存在的局部没有形成铝铁合金层的现象。

3.10 热浸镀铝层涂敷量 weight of coating

热浸镀铝后涂敷至工件表面的铝及其他附加元素的质量,以单位面积内增加的质量 g/m^2 表示。

4 热浸镀铝层的分类

4.1 按处理方式分类

- a) 浸渍型热浸镀铝层。
- b) 扩散型热浸镀铝层。

4.2 按覆层材料类别分类

- a) 铝层。
- b) 铝-硅合金层。

5 材料的质量要求

5.1 钢和铁

热浸镀铝制品基体材料(钢和铁)的质量要求应符合相应的国家标准或行业标准的规定。

5.2 铝锭

热浸镀铝用铝锭含铝量不小于 99.5% ,GB/T 1196 中的特一级、特二级或一级铝锭均适用。

6 热浸镀铝工艺流程

6.1 浸渍型热浸镀铝工艺流程

除油→除锈→助镀→热浸镀铝→校正→清理→检验

6.2 扩散型热浸镀铝工艺流程

除油→除锈→助镀→热浸镀铝→校正→清理→检验→扩散处理→校正→清理→检验

7 热浸镀铝工艺方法

7.1 除油

必须除尽工件表面油污,可采取低温加热除油或碱液清洗除油或有机溶剂清洗除油等。

7.2 除锈

必须除尽工件表面锈蚀产物。可采取机械除锈或化学除锈方法。

7.3 助镀

经除油除锈并清洗干净的工件在进入铝液之前必须助镀,助镀方法可采取水溶液法、熔盐法或气体法等。

7.4 热浸镀铝

7.4.1 热浸镀铝液

在有效热浸镀铝区的铝液化学成分原则上应符合表 1 规定。热浸镀铝液一般每使用 8h 后应取样分析并调整。铝液表面浮渣应及时去除,液底熔渣也应定期去除。

表 1 热浸镀铝液化学成分

%

覆层材料类别	硅	锌	铁	其他杂质总量	铝
铝	≤2.0	≤0.05	≤2.5	≤0.30	余量
铝-硅	4.0~10.0	≤0.05	≤4.5	≤0.30	余量

7.4.2 热浸镀铝温度

热浸镀铝温度原则上应符合表 2 规定。碳素钢件一般取下限 ;合金钢、铸铁件一般取上限。热浸镀铝液的有效镀铝区温度差 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 热浸镀铝液温度

°C

覆层材料类别	保温温度
铝	700 ~ 780
铝 - 硅	670 ~ 740

7.4.3 热浸镀铝时间

推荐碳素钢、低合金钢件的热浸镀铝时间见表 3 ,相同壁厚的中、高合金钢 ,铸铁件的热浸镀铝时间应增加 20% ~ 30%。

表 3 碳素钢热浸镀铝时间

工件壁厚 mm	热浸镀铝时间 min	
	浸渍型热浸镀铝层	扩散型热浸镀铝层
1.0 ~ 1.5	0.5 ~ 1	2 ~ 4
1.5 ~ 2.5	1 ~ 2	4 ~ 6
2.5 ~ 4.0	2 ~ 3	6 ~ 8
4.0 ~ 6.0	3 ~ 4	8 ~ 10
> 6.0	4 ~ 5	10 ~ 12

7.4.4 出炉冷却

工件出铝液后 ,及时采取振动或气吹等方法去除表面多余铝液 ,空冷至室温 ,并注意避免高温时急冷。

7.5 校正

热浸镀铝件变形超差时 ,应进行校正处理。

7.6 表面清理

采用机械方法或化学方法去除热浸镀铝件表面残留熔渣或其他污物。化学方法清理后应清洗干净并干燥。

7.7 扩散处理

7.7.1 一般扩散保温温度 850 ~ 930°C ;保温时间 3 ~ 5h。若以层厚要求为主 ,可取扩散保温温度与时间的上限 ,若以基体金属强度要求为主 ,可取扩散保温温度与时间的下限。

7.7.2 扩散处理后的冷却方式 ,应根据所要求的基体金属的机械性能选定炉冷或空冷。

8 热浸镀铝层的宏观检查

8.1 目视检查

8.1.1 基体金属表面形成的热浸镀铝层应连续、完整。

8.1.2 浸渍型热浸镀铝制品表面不允许存在明显影响外观质量的熔渣,色泽暗淡以及漏镀等缺陷。

8.1.3 扩散型热浸镀铝制品表面不允许存在漏渗、裂纹及剥落等缺陷。

8.2 附着力试验

8.2.1 浸渍型热浸镀铝层

使用坚硬的刀尖并施加适当的压力。在平面部位刻划至穿透表面铝覆盖层。在刻划线两侧 2.0mm 以外的铝覆盖层不应起皮或脱落。

8.2.2 扩散型热浸镀铝层

使用坚硬的刀尖并施加适当的压力,在平面部位刻划(或手工锯割)至穿透化合物层,在刻划线(或锯割线)两侧 2.0mm 以外的化合物层不应起皮或脱落。

8.3 变形检验

用直尺、游标卡尺、千分尺等测量热浸镀铝制品的挠曲、伸长、增厚等变形量。

9 热浸镀铝层的涂敷量测定(称重法)

9.1 热浸镀铝层的涂敷量应符合表 4 规定。

表 4 热浸镀铝层的涂敷量

		g/m^2
类型	覆层材料	涂敷量
浸渍型	铝	≥ 160
	铝-硅	≥ 80
扩散型	铝	≥ 240

9.2 涂敷量测量方法

9.2.1 随炉附带试样法

以机械方法从工件上切取试样或选取与工件同一批料的平行试样。试样经除油、去锈后称得热浸镀铝前质量(W_1 ,g,精度为 0.01g)。试样随工件一起热浸镀铝,再称得热浸镀铝后质量(W_2 ,g,精度为 0.01g)。用游标卡尺测量(精度为 0.1mm)出试样的热浸镀铝面积(S , mm^2)。可计算出该批工件热浸镀铝的单位面积涂敷量(C , g/m^2):

$$C = K \frac{W_2 - W_1}{S} (g/m^2) \quad K = 1 \times 10^6$$

9.2.2 溶解称重法

溶解称重法按本标准附录 A(标准的附录)进行。

10 热浸镀铝层的厚度测量

10.1 热浸镀铝层的厚度应符合表 5 规定。

表 5 热浸镀铝层的厚度

mm

类型	覆层材料	厚度
浸渍型	铝	≥ 0.080
	铝-硅	≥ 0.040
扩散型	铝	≥ 0.100

10.2 显微镜测量法

10.2.1 试样制备

测厚试样的制备按照 GB/T 6462 进行。推荐显示热浸镀铝层厚度的浸蚀剂见表 6。

表 6 显示热浸镀铝层厚度的浸蚀剂

编号	浸蚀剂	适用范围
1	硝酸溶液($d = 1.42$)4mL 95%乙醇溶液 96mL	各类钢铁的浸渍型热浸镀铝层界面线及组织显示
2	硝酸溶液($d = 1.42$)5mL 95%乙醇溶液 85mL 氢氟酸溶液($d = 1.14$)10mL	各类钢铁的扩散型热浸镀铝层界面线及组织显示

10.2.2 测量视场的确定

按试样横断面长度分成 6 等分,并以中间的 5 个等分点作为测量视场(见图 1)。

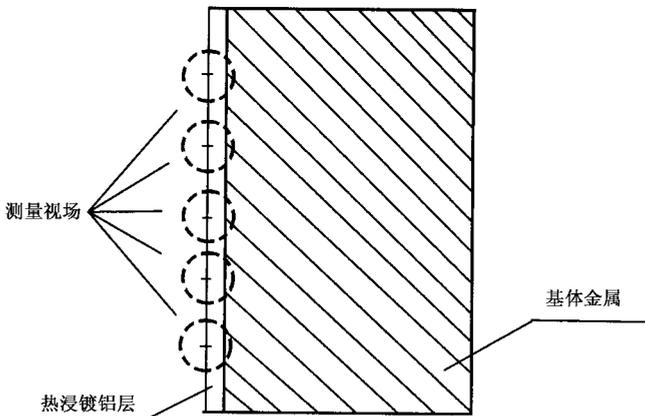


图 1 热浸镀铝试样测量视场确定法

10.2.3 厚度值的测量

在每个测量视场测出热浸镀铝层最大厚度值与最小厚度值(见图 2 和图 3)。

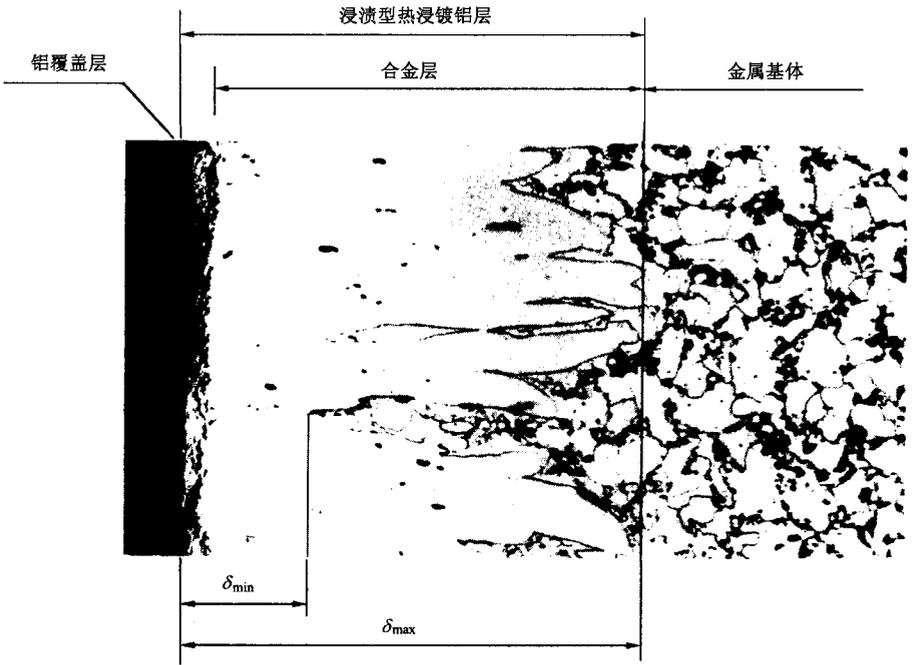


图2 浸渍型热浸镀铝层厚度测量法

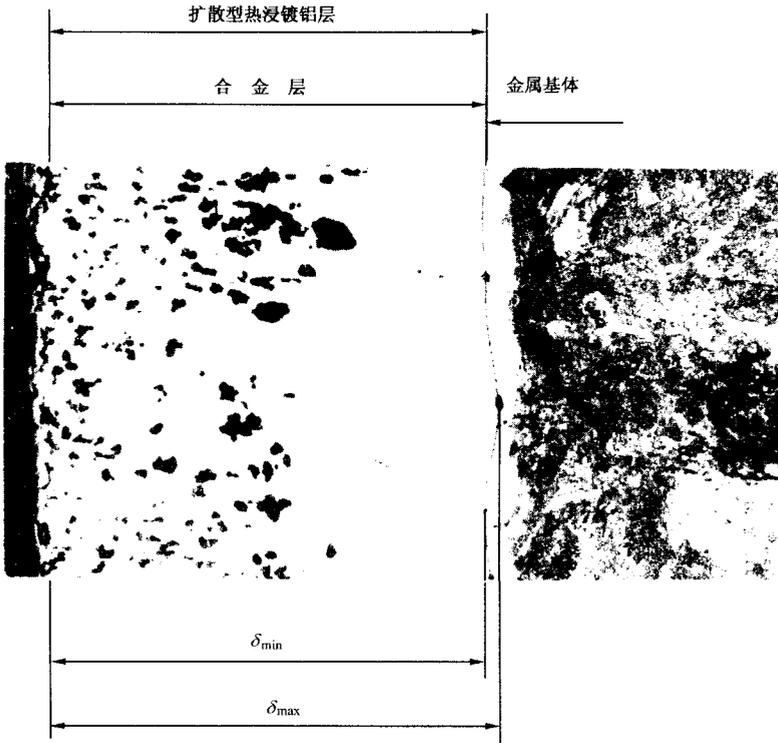


图3 扩散热浸镀铝层厚度测量法

10.2.4 结果计算

取 5 个测量视场测得的 10 个测量值(5 个最大值 δ_{\max} 和 5 个最小值 δ_{\min})的算术平均值为热浸镀铝层厚度。

10.3 测厚仪检验法

10.3.1 采用磁性测厚仪按 GB/T 4956 规定测量热浸镀铝层厚度。

10.3.2 测厚时,在每个检测位置取 5 点读数的平均值作为一次测量值。每个测量件的三次测量值都符合表 5 规定为合格。

10.4 仲裁

对测厚仪检测法测量结果有争议时,应以显微镜测量法(GB/T 6462)测定结果为准。

11 扩散型热浸镀铝层的孔隙级别评定

11.1 扩散型热浸镀铝层的孔隙级别评定方法见附录 B(标准的附录)。

11.2 孔隙合格级别根据产品使用条件确定。一般规定孔隙 1~3 级合格,4~6 级不合格。

11.3 有孔隙层厚度不得大于热浸镀铝层厚度的四分之三。

12 扩散型热浸镀铝层的裂纹级别评定

12.1 扩散型热浸镀铝层的裂纹级别评定方法见附录 C(标准的附录)。

12.2 碳素钢及低合金钢扩散型热浸镀铝层裂纹级别(甲系列)见附录 C,按表 C1 和图 C1 进行评定;中、高合金钢扩散型热浸镀铝层裂纹级别(乙系列)见附录 C,按表 C2 和图 C2 进行评定。裂纹合格级别根据产品使用条件确定。一般规定甲系列裂纹 0~3 级合格,4~6 级不合格;乙系列裂纹 1~4 级合格,5~7 级不合格。

12.3 裂纹深度不得大于热浸镀铝层厚度的四分之三。

13 扩散型热浸镀铝层与基体金属界面类型评定

13.1 扩散型热浸镀铝层与基体金属界面类型根据热浸镀铝层界面形分为五种类型,评定方法见附录 D(提示的附录)。

13.2 原则上规定 A 型、B 型、C 型合格,E 型不合格,D 型合格与否,可根据产品使用条件由用户与生产厂商定。

14 热浸镀铝件的力学性能

14.1 拉力试验

14.1.1 以机械方法从热浸镀铝件上切取试样(保留表面热浸镀铝层)或取同一批材料中的试样随同工件按同一热浸镀铝操作条件处理。

14.1.2 试样的制作及拉力试验方法按照 GB/T 228 或根据有关规程进行。

14.1.3 计算强度时,因热浸镀铝工艺产生的表面增厚尺寸不应叠加入试件截面尺寸。

14.2 显微硬度试验

热浸镀铝层的显微硬度试验按照 GB/T 9790 进行。

14.3 基体性能试验

热浸镀铝件基体金属的机械性能试验项目和技术指标,由用户与生产厂在产品订货技术条件中商定。

15 抽样与检验项目的确定

15.1 按订货合同一次交货的,规格尺寸相同的经目视检验合格的一批热浸镀铝件中至少随机抽取三件。

15.2 每件试样都作热浸镀铝层厚度测量、孔隙级别评定、裂纹级别评定和力学性能试验,也可以根据具体情况与用户协商确定抽样件数、抽取部位与检验项目。允许以热浸镀铝层的涂敷量代替热浸镀铝层厚度的测量;允许以热浸镀铝层与基体金属界面类型评定代替刻划试验。

16 产品验收

交货时,应按本标准进行验收并提供验收报告和产品合格证书,不符合本标准 8~12、14~15 章中任何一项技术要求时,应视为验收不通过。

17 产品包装与标记

17.1 包装

热浸镀铝产品应妥善包装,防止碰伤和锈蚀。

17.2 标记

符合本标准要求的热浸镀铝产品应注上 GB/T 18592 标记以及相应的覆层材料类型,生产厂名称、生产批号、出厂日期。

附录 A
热浸镀铝层涂敷量试验方法 溶解称重法
(标准的附录)

本附录规定了溶解称重法测量热浸镀铝层涂敷量试验方法和涂敷量的计算方法。

A1 基本原理

采用化学方法将热浸镀铝层溶解,并称得热浸镀铝层溶解前后的质量,通过计算得出的溶解前后单位面积上的质量差即为热浸镀铝层的涂敷量。

A2 取样

A2.1 根据本标准第 15 章规定数量从当批工件中随机抽取试样。工件较大时,可在工件有代表性的部位截取一部分作为试样,具体的部位由供需双方协商。

A2.2 每个试样的热浸镀铝层表面积不得低于 2000mm^2 。

A2.3 用有机溶剂或其他合适的溶剂清洗试样表面,干燥后称得溶解前质量(W_1 ,g,精度为 0.01g)。

A3 溶解方法

A3.1 溶解液及配制

A3.1.1 $\text{SbCl}_3 - \text{HCl}$ 溶液

将 200g 三氯化锑(SbCl_3)溶于 1000mL 盐酸(HCl ,比重 1.19)中。

A3.1.2 $\text{SbCl}_2 - \text{HCl}$ 溶液

将 100g 二氯化锑($\text{SbCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 1000mL 盐酸(HCl ,比重 1.19)中。

A3.1.3 $\text{SbCl}_3 - \text{SbCl}_2 - \text{HCl}$ 溶液

将 A3.1.1 和 A3.1.2 中所配制溶液各取 100mL 混合后备用。若所测试的热浸镀铝层厚度很厚或所取试样镀层表面积超过 2000mm^2 ,则应增加溶解液的配制量,但是两种溶液的比例仍应保持 $1:1$ (体积比)。

A3.2 溶解方法

将试样完全浸入 $\text{SbCl}_3 - \text{SbCl}_2 - \text{HCl}$ 溶液中溶解去除热浸镀铝层,直到停止产生气泡为止。溶液温度不得超过 38°C 。将试样取出,在自来水中冲洗并用软织物擦拭去除试样表面的反应产物。热风干燥,冷却后称取镀层溶解后试样的质量(W_2 ,g,精度为 0.01g)。

A4 测量试样热浸镀铝层表面积

用游标卡尺测量试样热浸镀铝层表面积(S , mm^2)。

A5 热浸镀铝层涂敷量计算

根据以上测量结果,可计算出工件热浸镀铝层涂敷量(C , g/m^2)为:

$$C = K \frac{W_1 - W_2}{S} \quad K = 1 \times 10^6$$

附录 B

扩散型热浸镀铝层孔隙级别显微镜评定法 (标准的附录)

B1 仪器

各种类型的金相显微镜。

B2 试样制备

B2.1 以机械方法在冷态切取试样,其横断面应垂直于热浸镀铝层。

B2.2 试样应镶嵌或用夹具夹持,以防倒角。

B2.3 试样研磨后进行抛光。

B3 孔隙级别评定

B3.1 孔隙级别评定在试样抛光面进行。

B3.2 孔隙级别按表 B1 和评级图 B1 进行评定,共分为 6 级。

B3.3 评定结果以试样最大孔隙级别表示。

B3.4 放大倍率一般为 200 倍。

表 B1 孔隙级别与特征

mm

级别	最大孔径	补充说明
1	≤ 0.015	
2	$> 0.015 \sim 0.030$	
3	$> 0.030 \sim 0.060$	
4	$> 0.060 \sim 0.120$	
5	> 0.120	未构成网络
6	> 0.120	已构成网络

注 椭圆形孔径以其长短轴的算术平均值确定。



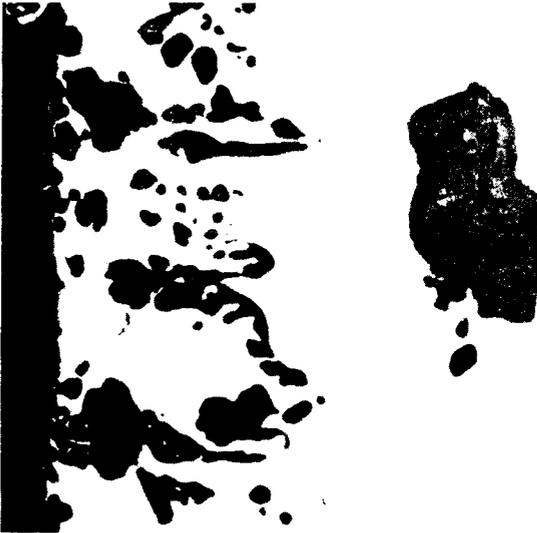
1 级



2 级



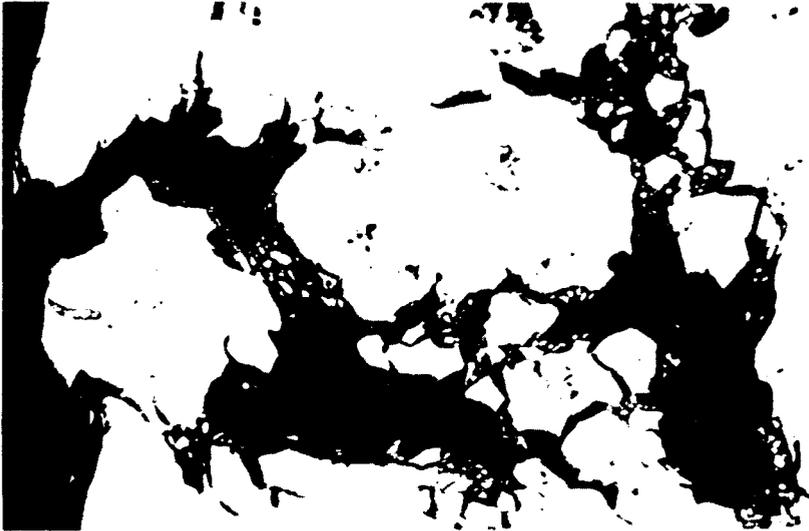
3 级



4 级



5 级



6 级

图 B1 孔隙评级图(×200)

附录 C

扩散型热浸镀铝层裂纹级别显微镜评定法 (标准的附录)

C1 仪器

见附录 B 中的 B1。

C2 试样制备

见附录 B 中的 B2。

C3 裂纹级别评定

C3.1 裂纹级别评定在试样抛光面进行。

C3.2 碳素钢、低合金钢扩散型热浸镀铝层的裂纹级别(甲系列)按表 C1 和评级图 C1 分为 7 级。

C3.3 中、高合金钢扩散型热浸镀铝层的裂纹级别(乙系列)按表 C2 和评级图 C2 分为 7 级。

C3.4 评定结果以试样最大裂纹级别表示。

C3.5 放大倍率一般为 200 倍。

表 C1 裂纹级别与特征(甲系列)

mm

级别	0.35mm × 0.50mm 面积内裂纹总长度
0	0
1	> 0 ~ 0.10
2	> 0.10 ~ 0.20
3	> 0.20 ~ 0.40
4	> 0.40 构成半网络
5	> 0.40 构成网络
6	> 0.40 构成多个网络



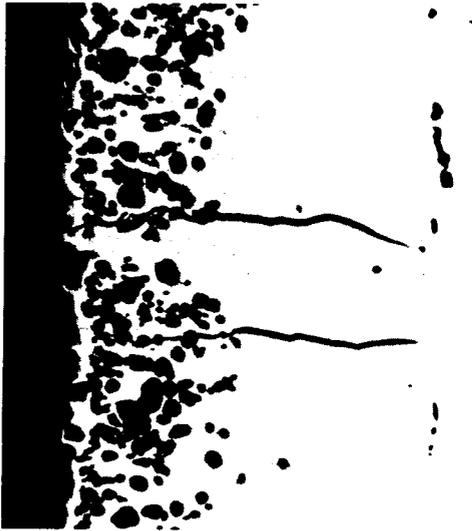
0 级



1 级



2 级



3 级



4 级



5 级



6 级

图 C1 甲系列裂纹评级图(× 200)

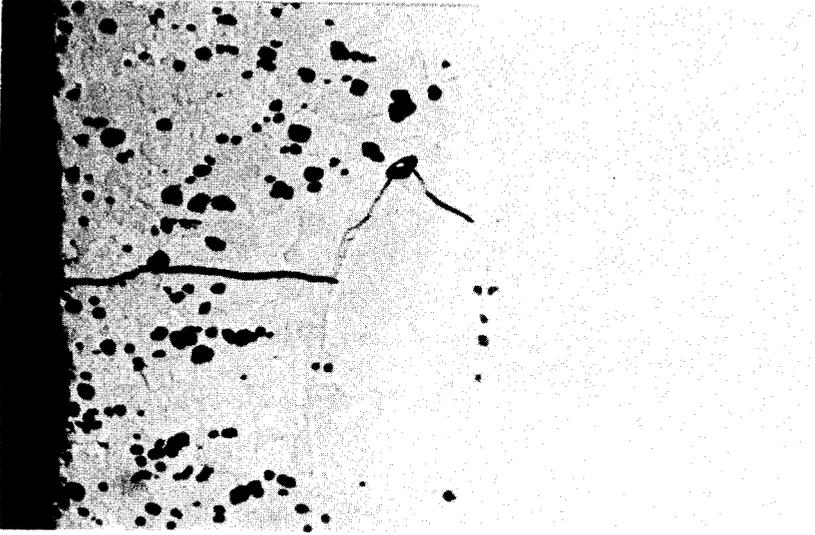
表 C2 裂纹级别与特征(乙系列)

mm

级别	0.35mm × 0.50mm 面积内裂纹总长度
1	≤ 0.20
2	> 0.20 ~ 0.30
3	> 0.30 ~ 0.40
4	> 0.40 ~ 0.50
5	> 0.50 最大裂口宽度 ≤ 0.02
6	> 0.50 最大裂口宽度 > 0.02 ~ 0.04
7	> 0.50 最大裂口宽度 > 0.04



1 级



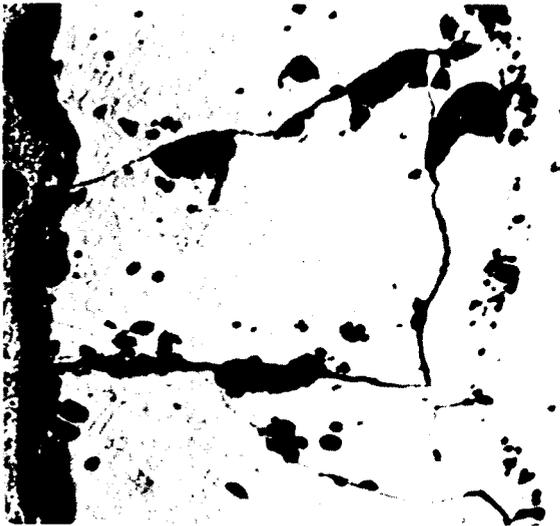
2 级



3 级



4 级



5 级



6 级



7 级

图 C2 乙系列裂纹评级图(×200)

附录 D

扩散型热浸镀铝层与基体金属界面类型评定

(提示的附录)

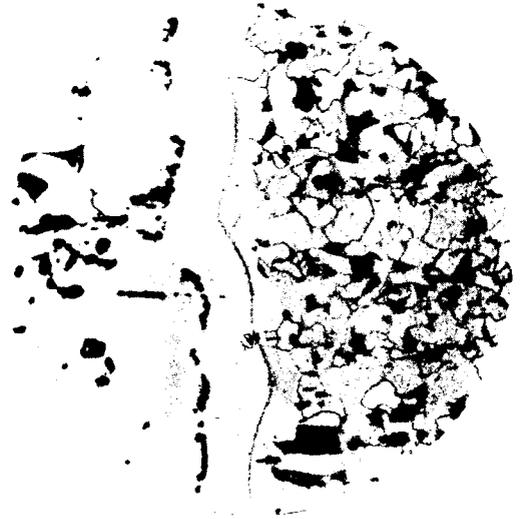
扩散型热浸镀铝层与基体金属界面类型与特征见表 D1。界面类型参考图见图 D1。

表 D1 界面类型与特征

类型	扩散层界面线特征
A	界面线为曲线,曲度较大
B	界面线为曲线,曲度较小
C	界面线为双线,曲度较小
D	界面线近于直线或近于直线并有柱状晶嵌入
E	界面线为直线



A 型



B 型



C 型



D 型

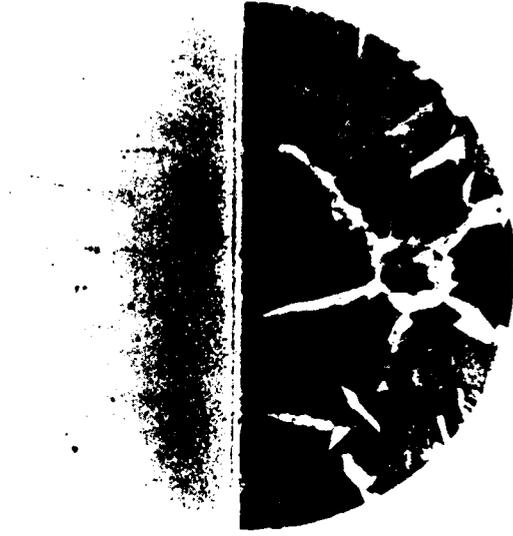


图 D1 界面类型参考图(× 200)

熔融结合环氧粉末涂料的防腐蚀涂装

GB/T 18593—2001

目 次

前言

- 1 范围
 - 2 引用标准
 - 3 定义
 - 4 需方向供方提供的技术要求
 - 5 涂层分类
 - 6 材料
 - 7 工艺规范
 - 8 熔结环氧涂层的修补
 - 9 熔结环氧涂层的性能要求和试验方法
 - 10 检验规则
- 附录 A(标准的附录) 用液体置换比重计法测定粉末涂料的密度
- 附录 B(标准的附录) 涂层抗冲击性能试验(常温试验)补充说明
- 附录 C(标准的附录) 涂层抗弯曲性能试验(常温试验)补充说明
- 附录 D(标准的附录) 涂层耐化学腐蚀试验指定的介质和条件

前 言

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 和附录 D 都是标准的附录。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位 :国家金属腐蚀控制工程技术研究中心。

本标准参加起草单位 :中国石油管道科技研究中心、中国建筑科学研究院建筑结构研究所。

本标准主要起草人 :张立新、贺智端、杜秀玲、史志华、李京、李晓东、陆维忠。

中华人民共和国国家标准

GB/T 18593—2001

熔融结合环氧粉末涂料的防腐蚀涂装

Anti - corrosive painting of fusion bonded epoxy coating powders

1 范 围

本标准规定了钢铁材料熔融结合环氧粉末涂料防腐蚀涂装的材料、工艺规范、涂层性能要求及试验方法。

本标准不适用于装饰性涂装。

当本标准应用于接触食品的管道或结构件的涂装时,涂层必须符合 GB 9686 食品容器内壁聚酰胺环氧树脂涂料卫生标准的规定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 1408.1—1999 固体绝缘材料电气强度试验方法 工频下的试验(eqv IEC 60243 - 1 :1998)

GB/T 1410—1989 固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法(eqv IEC 93 : 1980)

GB/T 1713—1989 颜料密度的测定 比重瓶法(eqv ISO 787 - 10 :1981)

GB/T 1771—1991 色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定(eqv ISO 7253 :1984)

GB/T 6329—1996 胶粘剂对接接头拉伸强度的测定(eqv ISO 6922 :1987)

GB/T 6554—1986 电气绝缘涂敷粉末试验方法(neq IEC 60455 - 2 - 2 :1984)

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696 :1987)

GB/T 8923—1988 涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级(eqv ISO 8501 - 1 :1988)

GB 9686—1988 食品容器内壁聚酰胺环氧树脂涂料卫生标准

GB/T 16592—1996 粉末涂料 烘烤时质量损失的测定(eqv ISO 8130 - 7 :1992)

GB/T 16995—1997 热固性粉末涂料在给定温度下胶化时间的测定(eqv ISO 8130

- 6 :1992)

GB 50152—1992 混凝土结构试验方法标准

JG 3042—1997 环氧树脂涂层钢筋

SY/T 0315—1997 钢质管道熔结环氧粉末外涂层技术标准

3 定 义

本标准采用下列定义。

3.1 熔融结合环氧粉末涂料 fusion bonded epoxy coating powder

以环氧树脂为主要成膜材料的热固性熔融结合粉末涂料,亦称“熔结环氧粉末涂料”,本标准中简称“环氧粉末”。

3.2 熔融结合环氧粉末涂层 fusion bonded epoxy coating(layer)

环氧粉末涂料经熔融结合涂装工艺固化后形成的膜状物,本标准中简称“熔结环氧涂层”。

3.3 涂层钢筋 fusion bonded epoxy painted steel bar

经熔融结合环氧粉末涂料涂装的钢筋。

3.4 工艺管道及管件 processing pipes and fittings

根据生产工艺要求而设计的管道,如直管、弯管、三通管、变径管等各种形状的管道。

4 需方应向供方提供的技术要求

4.1 本标准号和本标准名称。

4.2 基体钢材和铸铁的牌号、规格和表面状态。

4.3 涂层的厚度。

4.4 抽样和检验。

4.5 涂层产品应用环境或介质条件。

4.6 选定涂层的类别(第1、2或3类)和涂装工艺。

4.7 涂装产品包装。

5 涂层分类

5.1 第1类涂层

5.1.1 埋地钢质管道外壁防腐蚀涂层。

5.1.2 输运石油、天然气、淡水或海水的管道内壁防腐蚀涂层。

5.2 第 2 类涂层

钢筋防腐蚀涂层。

5.3 第 3 类涂层

5.3.1 重腐蚀环境中工作的钢或铸铁工艺管道防护涂层。

5.3.2 重腐蚀环境中工作的钢或铸铁结构件防护涂层。

6 材 料

6.1 钢铁基体

6.1.1 每批待涂装的钢铁基体应有符合国家标准或用户要求的有关材质、制造和规格的证明文件。

6.1.2 对每批待涂装的钢铁基体应逐件(批)进行外观和尺寸的检查,剔除不符合制造标准或未达到合同要求的部件。

6.2 熔融结合环氧粉末涂料

6.2.1 熔融结合环氧粉末涂料应该是含环氧树脂和固化剂、颜料、填料的热固性粉料。

6.2.2 环氧粉末应具备生产厂的产品说明书,出厂检验合格证书和有关质量评定技术文件。

6.2.3 用于涂装接触食品的管道和结构件的环氧粉末,应有食品卫生合格证,其涂层必须符合 GB 9686 的规定。

6.2.4 每批环氧粉末产品的标签应标明:生产厂名、产品型号、批号、重量、生产日期、储存条件、储存期限。

6.2.5 涂装厂或车间应按照涂料生产厂规定的条件储存粉末涂料。

6.2.6 用于喷涂各类产品的环氧粉末性能应符合表 1 所列的技术指标。在喷涂前,对每一批环氧粉末涂料,应按表 1 的项目在实验室进行检验,性能达到验收质量要求的,方可使用。

6.3 修补材料

修补材料应为以环氧树脂或改性环氧树脂为基料的双组份涂料或其他与原涂层相容且性能相当的材料。

表 1 熔融结合环氧粉末涂料技术指标

序号	试验项目	单位	技术指标	测试标准
1	外观		均匀 不结块	目测

序号	试验项目	单位	技术指标		测试标准
2	密度 ¹⁾	g/cm ³	1.3 ~ 1.6		附录 A(标准的附录)
3	挥发份	%	≤0.6		GB/T 16592
4	粒度分布 粒径 > 150μm	%	≤3		GB/T 6554
5	胶化时间	s	第 1 类涂层	第 2 类涂层	GB/T 16995
			≤9(180℃) ≤3(230℃)	厂商提供值 ±20%	

1) 对特殊用途的环氧粉末的密度值控制在厂商提供值 ± 20% 以内。

7 工艺规范

7.1 钢铁基体的表面处理

7.1.1 涂覆前应将待涂装件表面棱角打磨成 $R \geq 2\text{mm}$ 的圆角,其焊缝部位应无尖角、缺肉、气孔、裂纹、缝隙和焊渣,清除待涂装件表面容易引起针孔和涂层厚度不匀的疵点和缺陷。

7.1.2 铸铁待涂装件,必须预先经升温烘烤(约 300℃)足够的时间,保证充分去除铸件上微小缝隙和缺陷中残留的水分及其他挥发物。

7.1.3 涂覆前,必须用适当的方法将待涂装件表面的灰尘、油、脂及其他污染物清理干净。

7.1.4 按 GB/T 8923,对待涂装件表面进行喷砂或抛丸除锈,使之达到 Sa2 $\frac{1}{2}$ 级标准,锚纹深度应在 40 ~ 100μm 范围内。

7.1.5 再次对待涂装件进行目视检查,将所发现的疵点和缺陷消除。

7.1.6 用净化压缩空气或金属刷除去因上述过程残存在基体表面的残留物。

7.1.7 净化后的钢筋表面应按照 JG 3042—1997 中附录 A 的要求进行检验,表面不得附着氯化物,洁净度不应低于 95%,方可进行 2 类涂层的涂装。

7.1.8 将待涂装件不需涂装部位覆盖保护。

7.1.9 待涂装件表面处理后,必须在 3 ~ 8h 内进行涂覆,涂覆前待涂装件表面不得出现肉眼可见的锈迹,否则应重新进行表面处理。

7.2 预热

7.2.1 待涂装件可以不同方式预热,如采用加热炉或连续式感应圈加热。

7.2.2 预热温度根据各粉末涂料生产厂推荐的温度确定,但不得超过 275℃。

7.2.3 预热时若因温度过高或时间过长,而致工件表面出现深蓝或深褐色过氧化现象,应重新进行表面处理。

7.3 涂覆

7.3.1 可采用静电喷涂法、摩擦静电喷涂法、流化床法、静电流化床法等方式进行涂覆,保证涂层达到应有的厚度和均匀度。

7.3.2 使用无油空气压缩机,并配以空气干燥器,保证供粉用的压缩空气无油、无水。

7.3.3 涂覆一般应在一次操作中完成,第 3 类涂层在特殊情况需要复涂时,应在前一遍涂层尚未完全固化之前进行。

7.4 涂层的固化

7.4.1 第 1、2 类涂层的固化是利用预热基体的余热完成的,无特殊需要时,不另行加热固化。

7.4.2 第 3 类涂层在涂覆后还需再加热固化,具体的固化温度和时间按环氧粉末涂料生产厂推荐的条件进行。

8 熔结环氧涂层的修补

8.1 第 1 类涂层局部出现少数针孔(1~2 个/ m^2)或面积小于 25cm^2 的不合格部位,允许进行局部修补;第 2 类涂层缺陷面积不超过 0.3m 长钢筋表面积的 1%时,允许修补;第 3 类涂层局部出现针孔时,应将有关针孔的涂层除去,按第 7 章涂装工艺进行复涂。

8.2 修补或复涂前,必须清除所有油污、铁锈、杂质,剥去疏松涂层,并将该区域打磨成粗糙面,修补层与周围完好涂层结合部位应打磨成羽翼,再把表面清理干净。

8.3 修补剂可采用能与原涂层紧密结合的双组份高分子复合涂料或双组份环氧树脂涂料。

8.4 修补区涂层厚度应为原涂层的 1.5 倍,与源涂层搭接的宽度不小于 10mm。

9 熔结环氧涂层的性能要求和试验方法

9.1 涂层的厚度应符合工程设计的规定,设计无规定时,可根据涂层使用条件,参照表 2 的规定选用。

9.2 涂层的物理性能

9.2.1 涂装施工前,应在实验室内进行涂层性能测试,其物理性能应符合表 3 的要求,试件制备的规定见 9.2.2。

表 2 涂层的厚度

 μm

涂层类型	涂层级别	最小厚度	参考厚度
第 1 类	普通级	300	300 ~ 400
	加强级	400	400 ~ 500
第 2 类		130	130 ~ 300
第 3 类	普通级	300	300 ~ 600
	加强级	600	600 ~ 1000
	特强级	1000	1000 ~ 1500

注：对涂层厚度的要求，不包括由于涂层缺陷或破损而做修补的区域。

表 3 涂层的物理性能指标

试验项目	单位	性能指标			标准测试方法
		第 1 类	第 2 类	第 3 类	
外观		平整、色泽均匀、无气泡			目测
抗冲击性(常温)	J	> 12	> 9	> 18	附录 H(标准的附录)
抗冲击性(-30℃)	J	> 1.5	—	—	SY/T 0315
抗弯曲性(3°,常温)	级	—	—	1	附录 G(标准的附录)
抗弯曲性(3°, -30℃)	级	1~2, 无 裂纹	—	—	SY/T 0315
抗弯曲性(常温)		—	无裂纹	—	JG 3042
耐磨性(落砂法)	L/ μm	> 3	> 3	> 3	SY/T 0315
附着力(撬剥法)	级	1~2	—	1~2	SY/T 0315
粘结强度	MPa	—	—	30	GB/T 6329
粘结强度(涂层钢筋与混凝土之间)		—	\geq 裸钢筋与混凝土之间 粘结强度的 80%	—	GB 50152
阴极剥离(24 或 48h)	mm	≤ 8	—	—	SY/T 0315
阴极剥离	mm		48	—	JG 3042

试验项目	单位	性能指标			标准测试方法
		第 1 类	第 2 类	第 3 类	
电气强度	MV/m	≥ 30	—	≥ 30	GB/T 1408.1
体积电阻率	$\Omega \cdot m$	$\geq 1 \times 10^{13}$	—	$\geq 1 \times 10^{13}$	GB/T 1410
断面孔隙率	级	1 ~ 4	—	1 ~ 4	SY/T 0315
界面孔隙率	级	1 ~ 4	—	1 ~ 4	SY/T 0315

9.2.2 实验室涂装试件的制备应符合下列规定：

9.2.2.1 试件基体应为低碳钢或与待涂装件相同的基材。

9.2.2.2 试件表面应进行喷砂处理,其除锈质量按 GB/T 8923 应达到 Sa2 $\frac{1}{2}$ 级。锚纹深度应在 40 ~ 100 μm 。

9.2.2.3 基体预热和涂层固化的温度应按照环氧粉末生产厂的推荐值选定。

9.2.2.4 试件涂层的厚度:对于第 1 类和第 3 类涂层应为 350 $\mu m \pm 50\mu m$;对于 2 类涂层应为 250 $\mu m \pm 50\mu m$ 。

9.2.2.5 对实验室涂装试件进行的测试应符合表 3 的规定。

9.2.2.6 涂装试件固化后应在 23 $^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ 或室温下放置 24h 后,才可按照各试验方法中的操作步骤进行性能测试。

9.3 涂层的耐化学腐蚀性能

9.3.1 各类涂层的耐化学腐蚀性能测试方法按 GB/T 6554 进行。要求在指定介质中一定时间和时间内不发生剥落、开裂、软化、变质现象。其批定介质和条件列于附录 D(标准的附录)或按供需双方合同的规定。

10 检验规则

10.1 涂层外观用目测,逐件(批)检查,要求表面平整,色泽均匀,无气泡、无裂纹、无缩孔、允许有轻度的桔皮状花纹。

10.2 涂层的厚度采用涂层测厚仪测量。

10.2.1 第 1 类涂层:沿管长随机取 3 个位置,在每个位置绕圆周方向测量均匀分布的 4 点的涂层厚度,测量量结果应符合 9.1 的规定。

10.2.2 第 2 类涂层:应在钢筋相对两侧测量厚度,每个厚度记录值为 3 个相邻肋间厚

度值的平均值 沿整根 12m 长的钢筋到少应取间隔大致均匀的 5 个点测定 ,除去钢筋首尾两端各 100mm 长度表面的涂层外 ,应有不少于 90% 的厚度记录值在 150 ~ 300 μm 范围内 ,且不得有低于 130 μm 的厚度记录值。

10.2.3 第 3 类涂层 厚度检测每平方米内不少于 25 个点 测量结果应符合 9.1 的规定。

10.3 漏点(微孔)检查 采用电火花检漏仪进行 检测时涂层表面温度应低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 。

10.3.1 第 1 类涂层检测电压为 5V/ μm ,平均每平方米表面漏点数不应超过 1 个 ,超过时 按第 8 章规定进行修补或剔除。

10.3.2 第 2 类涂层用 67.5V 电压检测 ,每米长度上的微孔数平均不应超过 5 个。

10.3.3 第 3 类涂层检测电压为 5V/ μm ,出现漏点时按第 8 章规定进行修补或重涂。

10.4 第 1 类涂层出厂前应抽样进行抗冲击试验、抗弯曲试验、阴极剥离和附着力检验 ,符合 9.2.1 规定方可出厂。

10.5 第 2 类涂层出厂前应抽样进行抗弯曲试验 符合 9.2.1 的规定方可出厂。

10.6 第 3 类涂层出厂前应抽样进行抗冲击试验和附着力检验 符合 9.2.1 的规定方可出厂。

附录 A

用液体置换比重计法测定粉末涂料的密度

(标准的附录)

本附录 A 非等效采用 ISO 8130-3 :1992《用液体置换比重计法测定密度》。

A1 原则

采用液体置换比重计法测定粉末涂料的密度 ,所用的液体应能完全润湿试样 ,并且不使试样溶胀或溶解。

A2 仪器

A2.1 比重瓶 应符合 GB/T 1713 规定。

A2.2 真空泵 连接有橡胶耐压管附件。

A2.3 天平 最大称重量 200g 精度 1mg 或更高。

A3 材料

A3.1 水 新蒸馏过并冷却的 ,其技术指标至少应符合 GB/T 6682 规定的三级纯。

A3.2 置换液体 不含芳香族化合物的脂肪烃或脂肪烃的混合物 ,沸点 8 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$ 范围。在许多实例中发现正庚烷适合于测定热固性粉末涂料的密度。但是 ,若正庚烷与试样或

其中某成分能发生作用,则可采用其他适合的液体。

A3.3 丙酮 分析纯。

A4 操作步骤

在 $23^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 温度下进行两次重复测定,称量精度为 1mg 。

A4.1 测定置换液体的密度

先称量干净的空比重瓶(A2.1),充入置换液体达到刻度处,再称重,倒空比重瓶,用丙酮分三次将它清洗,并在真空中干燥,重新将水倒入比重瓶中,再称重。

用下列公式计算 23°C 时置换液的密度 ρ_1 (g/mL)

$$\rho_1 = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} \times \rho_0$$

式中 m_0 ——空比重瓶的质量, g ;

m_1 ——装有置换液比重瓶的质量, g ;

m_2 ——装有水比重瓶的质量, g ;

ρ_0 ——水的密度(在本方法条件下,可采用 23°C 水的密度即 $0.998\text{g}/\text{mL}$)。

A4.2 测定粉末涂料的密度

倒空比重瓶,用丙酮清洗三次,并在真空下干燥,将 $3 \sim 4\text{g}$ 试样放入比重瓶中并称重。加入充分的并刚好够覆盖试样的置换液,以润湿试样,将比重瓶的出口与真空泵(A2.2)的耐压管相连。使比重瓶减压,减压值最低为 1.2kPa ,同时振动它,直到再没有气体从粉末/液体混合物中冒出,小心地使比重瓶的压力上升到与大气压相等,然后将置换液充满比重瓶到刻度处,不要搅混沉淀的粉末,充液时要仔细地防止将粉末粘在比重瓶颈,重新称量满载的比重瓶的重量。

A5 结果表达

A5.1 计算

计算 23°C 时粉末涂料的密度 ρ_p (g/mL)

$$\rho_p = \frac{m_3 - m_0}{(m_1 - m_0) - (m_4 - m_3)} \times \rho_1$$

式中 m_3 ——比重瓶加试样的质量, g ;

m_4 ——比重瓶加试样和置换液的质量, g ;

如果两次测量误差大于 $0.04\text{g}/\text{mL}$,则应重新测定(A4.2)。计算两次有效测定的平均值,报告结果,精度为 $0.01\text{g}/\text{mL}$ 。

A5.2 精确度

目前已有精确度的数据还很少,重复试验的误差范围可定为 0.05g/mL 。

A6 试验报告

试验报告至少应包括下列内容:

- a) 被测产品必要的所有具体标识;
- b) 试验方法;
- c) 比重瓶的类型和所使用的置换液;
- d) 试验结果(每次试验的数据和平均值);
- e) 对本方法中条款的变动;
- f) 试验日期。

附录 B

涂层抗冲击性能试验(常温试验)补充说明 (标准的附录)

涂层在常温下抗冲击性能试验所需设备、试件及试验报告内容均与中国石油天然气行业标准 SY/T 0315 中附录 G 的规定相同。仅试验步骤按以下规定进行:

a) 已固化的涂敷试件,经常温放置 24h 以上,放入冲击试验机,并将砧块对正。

b) 按 9.2.1 中表 3 规定的常温冲击强度值冲击试件 3 次,各个冲击点相距至少为 50mm,冲击点与试件边缘距离至少为 38mm。球形冲头最多使用 10 次后应转到一个未使用过的位置。总计次数达到 200 次后,应更换冲头。

c) 用电火花检漏仪检查试件针孔,使用电压应调至 $1750\text{V} \pm 250\text{V}$ 。

附录 C

涂层抗弯曲性能试验(常温试验)补充说明 (标准的附录)

第 3 类涂层在常温下抗弯曲性能试验所需设备、试件及试验报告内容均与中国石油天然气行业标准 SY/T 0315 中附录 F 的规定相同。但试验步骤按以下规定进行:

a) 涂层边缘应光滑,以消除任何潜在的应力升高点。已固化的涂敷试件经常温放置 24h 以上,进行试验。

b) 将试件放在一平面上,测量试件厚度(t),该值为试件的钢管壁厚和内弧弦高之和。

c) 用以下的公式求出芯轴半径,该芯轴对应于单位管径长度弯曲 2.5° 或 3° 角:

弯曲度数	芯轴半径
2.5°	$R = 23.42t$
3°	$R = 19.60t$

式中 R ——芯轴半径,mm;

t ——试件厚度,mm。

d)将试件放在选定曲率半径的芯轴上进行弯曲试验,折弯速率应保证整个过程在10s内完成。

e)目观试件是否有裂纹。

附录 D

涂层耐化学腐蚀试验指定的介质和条件 (标准的附录)

表 D1 第 1 类涂层试验指定的介质和条件

介 质	浓度, %	pH 值	温度, °C	时间, d
蒸馏水	—	—	20 ± 3	90
稀盐酸	—	2.5 ~ 3.0	20 ± 3	90
氯化钠溶液	10	—	20 ± 3	90
氢氧化钠溶液	5	—	20 ± 3	90
10%氯化钠加稀硫酸	—	2.5 ~ 3.0	20 ± 3	90
等质量碳酸镁和碳酸钙溶液	饱和	—	20 ± 3	90

表 D2 第 2 类涂层试验指定的介质和条件

介 质	浓度, %	温度, °C	时间, d
蒸馏水	—	24 ± 2	45
氯化钙溶液	33	24 ± 2	45
氢氧化钠溶液	12	24 ± 2	45
氢氧化钙溶液	饱和	24 ± 2	45

第 2 类涂层还须进行抗氯化物渗透性试验(JG 3042)和耐盐雾性能试验(GB/T 1771)。

第 3 类涂层除按表 D1 中规定的介质和条件进行试验外,尚须经过表 D3 中所列各种

介质和条件的试验,涂层不发生脱落、开裂、软化、变质现象,方可出厂。

表 D3 第 3 类涂层试验指定的介质和条件(补充部分)

介 质	浓度, %	温度, °C	时间, d
氯化钠溶液	3.5	60	45
氢氧化钠溶液	30	60	45
盐酸	20	30	45
硫酸	10	60	45

水性涂料涂装体系选择通则

GB/T 18178—2000

前 言

附录 A 是标准的附录。

附录 B 是提示的附录。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口；

本标准负责起草单位：武汉材料保护研究所。

本标准主要起草人：李新立、常玉鑫、贾建新、李安忠、叶蕾。

中华人民共和国国家标准

GB/T 18178—2000

水性涂料涂装体系选择通则

General rules of the selection for painting system of water paint

1 范 围

本标准规定了水性涂料涂装体系选择的基本原则。

本标准适用于钢铁件的涂装。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 1731—1993 漆膜柔韧性测定法

GB/T 1732—1993 漆膜耐冲击测定法

GB/T 1733—1993 漆膜耐水性测定法

GB/T 1763—1979(1989) 漆膜耐化学试剂性测定法

GB/T 1771—1991 色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定(eqv ISO 7253 :1984)

GB 3186—1982 涂料产品的取样

GB/T 5206.1—1985 色漆和清漆 词汇 第一部分 通用术语(eqv ISO 4618.1 : 1978)

GB 6514—1995 涂装作业安全规程 涂漆工艺安全及其通风净化

GB/T 6739—1996 漆膜硬度铅笔测定法

GB/T 6807—1986 钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件

GB 7691—1987 涂装作业安全规程 劳动安全和劳动卫生管理

GB 7692—1999 涂装作业安全规程 涂漆前处理工艺安全及其通风净化

GB/T 8264—1987 涂装技术术语

GB/T 8923—1988 涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级(eqv ISO 8501.1 :1988)

GB/T 9286—1998 色漆和清漆 漆膜的划格试验(eqv ISO 2409 :1992)

GB/T 11376—1997 金属的磷酸盐转化膜(eqv ISO 9717 :1990)

GB/T 13312—1991 钢铁件涂装前除油程度检验方法(验油试纸法)

JB/T 6978—1993 涂装前表面准备 酸洗

3 定 义

本标准采用 GB/T 8264 中的定义和下列定义。

3.1 水性涂料 water(based)paint

完全或主要以水为介质的涂料(GB/T 5206.1—1985 中 1.15)。

3.2 涂层体系 coat system

涂料经涂覆并固化后形成的多层涂膜。

3.3 涂装体系 painting system

表面预处理、涂料和涂料施工的总称。

4 需方应提供的信息

除非另有规定 ,需方应提供下列信息 :

4.1 本标准号。

4.2 待涂工件的形状、尺寸和表面状态的说明、图纸或样品。

4.3 工件的使用环境和使用目的。

5 表面预处理

表面预处理主要包括脱脂、除锈和磷化等工序 ,根据工件表面状态、水性涂料的施工要求和工件的使用环境等因素 ,可以全部采用或部分采用。

5.1 脱脂

工件脱脂后 ,表面应无油脂、油污、酸、碱、盐液等 ,脱脂效果按 GB/T 13312 规定或附录 A(标准的附录)进行。

5.2 除锈

工件除锈后 ,表面应无氧化皮、型砂、锈迹等。可以采用机械除锈 ,也可以采用化学除锈 ,或两者组合除锈(如超声波除锈等)。

5.2.1 机械除锈

机械除锈包括喷射、抛射、火焰、手工工具和动力工具除锈等。机械除锈按 GB/T 8923 规定执行 ,工件除锈后表面应达到 Sa2 $\frac{1}{2}$ 或 St2 或 CFI ,可按具体情况选定。

5.2.2 化学除锈

化学除锈通常又称为酸洗。化学除锈及工件除锈后达到的表面状态应符合 JB/T 6978 中相应的规定。

5.3 磷化

不同水性涂料对磷化工序的要求差别很大,自泳涂料不需要磷化,除非另有规定,其他水性涂料作底层时建议采用磷化,经磷化后工件表面形成的磷化膜应符合 GB/T 6807 或 GB/T 11376 中相应的规定。

6 涂 料

6.7 分类

目前,将水性涂料作如下分类:

- a) I 型为乳胶涂料;
- b) II 型为自泳涂料;
- c) III 型为电泳涂料;
- d) IV 型为 I 型、II 型、III 型之外的水性涂料。

常用水性涂料品种及用途见附录 B(提示的附录)。

6.2 一般要求

6.2.1 涂料的颜色、组成、包装、标志等应符合产品标准或相应技术规范要求。

6.2.2 涂料应能自干或烘干。

6.2.3 涂料使用前应取样复验,并应符合产品标准或相应技术规范要求。

6.2.4 多种涂料配合使用时,供方应进行需方认可的配套试验。

6.3 技术要求

除非另有规定,涂料的技术要求见表 1。

表 1 技术要求

项 目	指 标			
	I 型	II 型	III 型	IV 型
铅笔硬度	符合产品技术要求	≥2H	阳极电泳涂料: ≥H 阴极电泳涂料: ≥2H	符合产品技术要求
柔韧性, mm	≤2	≤2	≤1	≤2
耐冲击性, cm	≥40	≥45	≥45	≥40

项 目	指 标			
	I 型	II 型	III 型	IV 型
附着力 级	≤2	≤1	≤1	≤2
耐水性(甲法) _h	符合产品技术要求	符合产品技术要求	阳极电泳涂料 符合产品技术要求 阴极电泳涂料 ≥1000	符合产品技术要求
耐盐水性(甲法) _h	≥24	—	—	水性醇酸涂料 ≥48 水性环氧涂料 ≥120 水性丙烯酸涂料 ≥120 其他水性涂料 ≥48
耐盐雾性 _h	—	≥240	聚丁二烯阳极电泳涂料 ≥240 丙烯酸阳极电泳涂料 ≥120 其他阳极电泳涂涂 ≥24 厚膜型阴极电泳涂料 ≥1000 其他阴极电泳涂料 ≥720	符合产品技术要求

6.4 涂层体系中涂料的选用

应按相应的基体表面状况、涂料性能、工件的使用环境和使用目的等选择构成涂层体系的各层相应的涂料。常用水性涂料在涂层体系中的选用见表 2。

表 2 常用水性涂料在涂层体系中的选用

品种		底层	中间层	面层	底面合一层
I 型	丙烯酸金属乳胶涂料	Y	Y	Y	Y
	苯丙金属乳胶涂料	Y	Y	Y/N	Y/N
II 型	偏氯乙烯系自泳涂料	Y	N	N	Y/N
	丙烯酸系自泳涂料	Y	N	N	Y
IV 型	丙烯酸阳极电泳涂料	Y	N	N	Y
	环氧阳极电泳涂料	Y	N	N	Y/N
	聚丁二烯阳极电泳涂料	Y	N	N	Y/N
	环氧阴极电泳涂料	Y	N	N	Y/N
	丙烯酸阴极电泳涂料	Y	N	N	Y

品种		底层	中间层	面层	底面合一层
Ⅳ型	水性醇酸涂料	Y	Y	Y	Y
	水性丙烯酸涂料	Y/N	Y/N	Y	Y
	水性环氧防锈涂料	Y	Y	N	N
	水性聚酯涂料	Y/N	Y	Y/N	Y

注 :Y—可以选用 ,N—不能选用 ,Y/N—由供需双方协商确定选用或不选用。

6.5 试验方法

6.5.1 取样

按 GB/T 3186 进行。

6.5.2 铅笔硬度

按 GB/T 6739 进行。

6.5.3 柔韧性

按 GB/T 1731 进行。

6.5.4 耐冲击性

按 GB/T 1732 进行。

6.5.5 附着力

按 GB/T 9286 进行。

6.5.6 耐水性

按 GB/T 1733 进行

6.5.7 耐盐水性

按 GB/T 1763 进行。

6.5.8 耐盐雾性

按 GB/T 1771 进行。

7 涂料施工

7.1 表面预处理

表面预处理按第 5 章执行。

7.2 施工条件

水性涂料的施工一般应在清洁、空气流通、光线充足的地方进行,根据各种水性涂料

本身的特点选择温度、湿度、调配方法、重涂间隔时间等参数。

7.3 施工方法

根据水性涂料本身的特点和待涂工件的要求,选择浸涂、刷涂、滚涂、电泳、自泳、喷涂等中的一种或几种的组合。

7.4 固化

应根据各种水性涂料的特性选择固化温度、时间、方法等。

8 检 查

按本标准提供的材料和提出的技术文件供方应接受需方的检查认可。在有争议的情况下,应遵从协商文件中规定的仲裁或调解方法,或采用其他适当的方式调解或仲裁。

9 安 全

部分水性涂料也含有机溶剂,在一定条件下同样具有可燃性,水性涂料的某些组分可能有害。在操作时应遵守 GB/T 7691、GB/T 7692 和 GB/T 6514 中相应的规定。

附 录 A

脱脂效果简易判定方法

(标准的附录)

脱脂效果简易判定方法包括水浸润法和揩试法等见表 A1。

表 A1 脱脂效果简易判定方法

名称	操作方法	结 果
水浸润法	清洗后的工件浸入自来水中,取出观察表面的水膜是否连续或挂水珠。表面若留有残渣时,应在弱酸中浸洗后,取出观察水膜是否连续或挂水珠。用表面活性剂清洗时,应在自来水中反复浸洗 2~3 次,取出观察水膜是否连续或挂水珠	水膜连续和不挂水珠者为合格,不连续或挂水珠者为不合格
揩试法	清洗后的工件用白布或白纸揩拭,观察白布或白纸上留有的污迹。工件表面的灰垢等较重时,不推荐使用该方法	白布或白纸上不留污迹为合格,留有污迹为不合格

附录 B

常用水性涂料品种及用途

(提示的附录)

I 型、II 型、III 型和 IV 型水性涂料的常用品种及用途,分别见表 B1、表 B2、表 B3 和表 B4。

表 B1 I 型水性涂料常用品种及用途

涂料品种	成膜条件	性能和用途
苯丙金属乳胶漆	表干 :1h,实干 :24h。 烘干 :140 ~ 160℃、1h	涂膜耐水洗、耐磨、耐候性好,防锈性能超过醇酸和过氯乙烯防锈涂料。适用于钢铁底材、铝合金及镀锌板等的涂装
丙烯酸金属乳胶漆	表干 :1h,实干 :24h。 烘干 :90 ~ 110℃、1h	涂膜防锈性能好,可与过氯乙烯、醇酸、硝基、丙烯酸面漆配套使用。适用机床、铸件、铁制家具、法兰盘等产品的涂装。对铝合金表面、镀锌薄板表面、有潮气的金属表面涂装效果好
聚氨酯乳胶漆	表干 :1h,实干 :24h	涂膜耐久性、耐磨性、防锈性优异,可作底漆,多用于汽车工业

表 B2 II 型水性涂料常用品种及用途

涂料品种	成膜条件	性能和用途
丙烯酸系自泳涂料	烘干 :二段烘干, 110℃、15min,170℃、 20min	涂膜具有优良的耐盐雾、耐酸、耐碱性能,适用于汽车车架及部件、仪器仪表、农机具等的涂装
偏氯乙烯系自泳涂料	烘干 :100 ~ 110℃、 20 ~ 30min	涂膜具有比丙烯酸系自泳涂料更优良的耐盐雾性能,附着力略低于丙烯酸系自泳涂料,适用于汽车车架及部件、仪器仪表、农机具等的涂装

表 B3 III 型水性涂料常用品种及用途

涂料品种	成膜条件	性能和用途
环氧阳极电泳涂料	电泳电压 :60 ~ 100V 电泳时间 :2 ~ 3min, 固化温度 :150 ~ 170℃, 固化时间 :20 ~ 30min	涂膜具有较好的附着力、物理机械性能,适用于钢铁、铝及合金等涂装

涂料品种	成膜条件	性能和用途
丙烯酸阳极电泳涂料	电泳电压 :130 ~ 170V , 电泳时间 2 ~ 3min , 固化温度 :170 ~ 190℃ , 固化时间 :20 ~ 30min	涂膜防锈性、耐候性、耐光性较好 ,用于轻工、家电、铝材等涂装
聚丁二烯阳极电泳涂料	电泳电压 :80 ~ 200V , 电泳时间 2 ~ 3min , 固化温度 :150 ~ 180℃ , 固化时间 :20 ~ 30min	涂膜防锈性能良好 ,物理机械性能优异 ,槽液稳定性好。适用于钢板、钢条、金属部件、汽车车身等涂装
环氧阴极电泳涂料	电泳电压 :150 ~ 250V , 电泳时间 2 ~ 3min , 固化温度 :160 ~ 190℃ , 固化时间 :20 ~ 30min	涂膜具有良好的耐水性、耐潮性和优良物理机械性能。用于军工、汽车、农机、家电、仪表等行业的金属制品等涂装
丙烯酸阴极电泳涂料	电泳电压 :120 ~ 200V , 电泳时间 2 ~ 3min , 固化温度 :170 ~ 190℃ , 固化时间 :20 ~ 30min	涂膜耐候性、装饰性优异 ,清漆涂层光亮平滑 ,透明清澈。可用作金属精饰件的透明罩光涂层。添加各类彩色颜料 ,可使涂膜色彩鲜艳

表 B4 IV型水性涂料常用品种及用途

涂料品种	成膜条件	性能和用途
水性醇酸涂料	烘干 :130 ~ 150℃、20min	铅笔硬度 : \geq HB ,冲击强度 :50cm ,柔韧性 :1mm ,用于钢结构件、机械零件、汽车部件等涂装
水性丙烯酸涂料	烘干 :120 ~ 160℃、30min	铅笔硬度 : \geq H ,冲击强度 :50cm ,附着力 (划格法) : \leq 1级 ,涂膜耐盐雾、耐水性、附着力较好 ,不仅可做底层也可做底面合一层 ,可用于汽车、家用电器、仪表、食品罐内壁等涂装
水性环氧防锈涂料	烘干 :80 ~ 100℃、30min	铅笔硬度 : \geq H ,冲击强度 :50cm ,附着力 (划格法) :0级 ,涂膜耐水性、防锈性能好 ,适用于黑色金属防锈打底

第二十一篇 表面处理新标准

涂料品种	成膜条件	性能和用途
水性环氧聚酯涂料	烘干 :130 ~ 140℃、30min	铅笔硬度 : \geq H,冲击强度 :50cm ,附着力 (划格法): \leq 1 级,涂膜具有优良的附着力,适用于汽车农用车框架、底盘和零部件、家用电器和仪器仪表等涂装
水性聚酯涂料	烘干 :二段烘干 ,80℃、10min , 160℃、20min	铅笔硬度 : \geq 2H,冲击强度 :50cm ,附着力 (划格法): \leq 1 级,涂膜硬而坚韧、丰满光亮,耐污染性好。适用于卷材、汽车车身、轻工产品等涂装

金属覆盖层 孔隙率试验 潮湿硫(硫华)试验

GB/T 18179—2000

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 12687 :1996(E)《金属覆盖层 孔隙率试验 潮湿硫(硫华)试验》。

本标准的附录 A 和附录 B 是提示的附录。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准起草单位 :武汉材料保护研究所。

本标准起草人 :钟立畅、朱鳌生。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国国家标准化团体(ISO 成员团体)的全世界联合组织。制订国际标准的工作,一般通过 ISO 各技术委员会进行。各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可以参加此项工作。在国际电工标准化的各方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)密切合作。

技术委员会制定的国际标准草案先送各成员团体投票,按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可,才可出版为国际标准。

国际标准 ISO 12687 由 ISO/T C107 金属和其他无机覆盖层技术委员会的 SC7 腐蚀试验分委员会制订。

本国际标准的附录 A 和附录 B 是提示的附录。

中华人民共和国国家标准

GB/T 18179—2000 idt ISO 12687 :1996

金属覆盖层 孔隙率试验

潮湿硫(硫华)试验

Metallic coatings—Porosity tests—Humid sulfur (flowers of sulfur) test

1 范 围

本标准规定了揭示金属覆盖层中贯通单层或多层覆盖层而通达银、铜或铜合金基体的不连续和孔隙的方法。

本方法特别适用于在还原硫气氛中不明显变色的各种单层或组合覆盖层,例如:金、镍、锡、锡-铅、钯及其合金。

本试验方法旨在显示覆盖层是否符合用户确定的可验收孔隙率水平的要求。孔隙率规定值一般由用户按似应用情况可接受的程序,凭经验来确定。

关于孔隙率试验和试验方法的最新评述见附录 B(提示的附录)中文献 1 [2], 金属和其他无机覆盖层孔隙率试验的通用导则见 GB/T 17720《金属覆盖层 孔隙率试验评述》。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 3138—1995 金属镀覆和化学处理与有关过程术语(neq ISO 2079 :1980 和 ISO 2080 :1981)

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696 :1987)

GB/T 17720—1999 金属覆盖层 孔隙率试验评述(eqv ISO 10308 :1995)

3 定 义

本标准采用下列定义,其他有关定义见 GB/T 3138。

3.1 腐蚀产物 corrosion products

从表面不连续处露出的基体所产生的化学反应产物。此化学反应产物在试验过程中生成,经试验后容易被检查到,它们不能用缓和的空气除尘法(见 10 中 b 2)除去。

3.2 不连续 discontinuity

贯通覆盖层的各种开口。典型情况为覆盖层中的孔隙或裂纹,它们也可能是机械损伤(例如:擦伤等)或基体材料中的非导体夹杂物引起的空穴或破断。

3.3 测量区域 measurement area

在本方法中指检测孔隙存在的一个或几个表面区域。测量区域应标于工件图纸上或以适当标记的试样来给出。

3.4 金属覆盖层 metallic coatings

覆盖于基体上的自催化层、化学(非电解)镀层、包覆层、电镀层和热浸层。此覆盖层可由单金属层或组合金属层构成。

3.5 微孔 pore

一种孔眼。典型情况为具有显微尺度,并随机分布,多呈圆形的小孔。微孔贯通覆盖层至底镀层或基体金属。

3.6 孔隙 porosity

覆盖层中存在的暴露底金属的裂纹、不连续、微孔或擦伤。

3.7 主要表面 significant surface

对于工件的使用性或功能是必不可少的,或能成为腐蚀产物或变色膜的萌生处而影响工件功能的覆盖层表面上的那一部分或几部分。许多镀覆产品的主要表面与测量区域相同。

3.8 变色膜 tarnish film

铜或银与氧或还原硫(即 H_2S 及硫蒸汽,而不是 SO_2 或硫的其它氧化物)的反应产物,它们以薄膜或斑痕迹的形式存在,但并不明显地突出于金属精饰层表面(这与腐蚀产物不同)。

3.9 变色蠕动 tarnish creepage

变色膜通过覆盖层表面的运动。变色膜萌生于覆盖层中的微孔、裂纹或测量区域附近的基体金属裸露区(例如:切割边缘)。也称作蠕变腐蚀。

3.10 底镀层 underplate

基体与最上面层之间的金属覆盖层。底镀层厚度一般大于 $1\mu m$ 。可能有多层底镀层。

4 原 理

此试验使基体金属或底镀层与潮湿环境中的硫蒸汽反应生成硫化物及氧化物,这些反应产物通过金属覆盖层中的不连续而被暴露出来。银和铜的硫化物与铜的氧化物形成肉眼易观察的黑色或棕褐色斑痕。

5 方法概要

将试样悬挂于试验容器中,置于硫华(粉状)的上方。试验容器应装有通风口,并具有可控制的相对湿度和温度。在这封闭系统中硫蒸汽总是与硫华保持着平衡,并腐蚀着任何外露的基体金属或底镀层,例如暴露于微孔孔底的铜、铜合金、银或银合金。黑色或棕褐色变色斑痕表示孔隙的存在。

试验周期是可变的,具体的取决于所要揭示孔隙的程度。

此试验包含变色或氧化(腐蚀)反应,在此反应中,腐蚀产物显示出覆盖层中的缺陷位置。试验形成腐蚀产物的组成和化学性质通常与自然环境或使用环境中的不相似。因此,除非事先已建立了与使用经验的相关性,此类试验不推荐用于预测产品的使用性能。

6 试 剂

6.1 纯度

试验所用的硝酸钾应是分析纯试剂。试验用水应采用电导率不大于 $20\mu\text{s}/\text{cm}$ 的蒸馏水或去离子水(见 GB/T 6682)。硫应采用市售实验室用试剂。

6.2 硝酸钾溶液

饱和硝酸钾溶液由约 200g 硝酸钾(KNO_3)加入约 200mL 的水中配制而成(见 6.1)。

注意:饱和溶液含不溶解的硝酸钾盐,此条件对在溶液上方达到恒定的潮湿气氛是必要的。

6.3 干试剂

硫,即沉淀的硫(硫华)。

7 设 备

7.1 试验容器

采用合适尺寸的玻璃或丙烯酸树脂(或其他不受硫和高湿度影响的材料)制成的透明容器,例如容量大约 10L 的干燥器。容器上应有盖,盖上应开有一个可用塞子塞紧得口,

口的大小应能插入遥感温、湿度传感器,塞子上还应留有一直径为 1~4mm 的通气口。

7.2 试样架

试样架或挂具应用不受硫和高湿度影响的材料制成,例如玻璃、丙烯酸树脂或聚丙烯塑料。其放置要使试样与湿度控制溶液(硝酸钾溶液)和硫华至少相距 75mm(见 7.3),试样距容器壁至少 25mm,试样彼此之间以及试样与其他表面间至少相距 10mm。不要用于燥器隔板作主要支架,但可用作下支架。挂具和支架不应覆盖容器横截面积的 20% 以上,以便在试验中使容器内的空气对流不受限制。

7.3 玻璃皿

采用直径约 150mm 的玻璃皿或其他不受硫和高湿度影响的材料制成的浅皿,用于盛放硫华。可用塑料块将此皿架于湿度控制液上方,或浮于液面上;液面的空余面积应足够大,以保证在整个试验中容器内湿度平衡条件。

7.4 烘箱

能使试验容器内保持 $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度。

7.5 温度计或其他温度传感器

在试验期间能使试验容器内的温度至少控制在 $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的范围。

7.6 介电湿度计

具有置于试验容器内的遥控传感探头,其测试的湿度范围为 75%~95% RH。

7.7 光学体视显微镜

放大倍数为 $\times 10$ 。其目镜应包含刻度标尺,用以测定变色斑的直径。刻度标尺应在所用放大倍数下进行标定。

7.8 光源

可用白炽光或荧光。

8 试样制备

试样应避免不必要的移动。移动试样应用夹钳、显微镜头拭纸或洁净柔软的棉质或尼龙手套。

试验前用 $\times 10$ 倍体视显微镜(见 7.7)检查试样上是否有异物的微粒附着,若有,则用清洁、无油空气除去;再用溶剂或不含 CFC_s、氯化碳氢化合物或其他已知破坏臭氧的化合物溶液漂洗已除去附着微粒的试样,然后用清洁空气干燥;为了加速干燥常将试样浸入热的分析纯的甲醇、乙醇、变性酒精或异丙醇中。

以下规程有助于避免采用氯化碳氢化合物:

- a)在各清洗工序中,如有可能损伤测量区域,则应将各试样彼此分隔开来。
- b)用超声波清洗器清洗试样 5min。超声波清洗液为热的(65~85℃)2%弱碱性(pH7.5~pH10)去污剂溶液。
- c)超声波清洗后,用温流动水彻底漂洗试样不少于 5s。
- d)用新鲜的蒸馏水或去离子水(见 6.1)超声波漂洗试样 2min,以除去最后的去污剂残物。
- e)试样浸于新鲜的分析纯的甲醇、乙醇、变性酒精或异丙醇中,并超声波搅动不少于 30s,以除去试样的水份。
- f)取出试样,风干至醇完全挥发,如果采用吹风机来加速干燥,应保证吹出的空气洁净、无油和干燥。

g)清洗后,不可裸手接触试样的测量区域。

用×10倍显微镜再次检查试样表面是否仍有异物微粒附着,如有,则重复以上清洗工序。由于污物(如:镀覆盐、金属屑等)可能误指示孔隙,因此清洗试样表面极为重要。

如果试样表面具有防变色层或润滑层或两者兼有之,而要测定它们在还原硫气氛中的功效,则可免去清洗工序。

常规的孔隙率试验试样的制备应能使测量区域(即主要表面)最佳地暴露于试验环境。

9 规 程

9.1 试验容器平衡

初始操作试验装置时,试验容器(见 7.1)在第一次试样暴露前至少要平衡 24h。

注意:所有后续的试验不必重复最初平衡 24h 的步骤(见本条最后一段及 9.2 条)。

a)将试验容器连同试样架(见 7.2)放入烘箱(7.4)中,在容器底部加入饱和硝酸钾溶液(见 6.2)。为保证溶液在 50℃±2℃时仍处于饱和状态,应在室温下按大约 20g/100mL 的添加量加入硝酸钾晶体。

b)将容器加盖(不要用润滑脂密封),通过盖顶部的开口(移去塞子)插入温度计或其他温度传感器(见 7.5)或湿度遥感探头(见 7.6),将烘箱温度控制到 55℃。

c)在平衡过程中,可适时打开容器盖搅动溶液,当试验容器内的温度接近 50℃时,应适当协节烘箱温度以使容器内的温度保持在 50℃±2℃。不得封闭塞子上的通气口,以免容器内的相对湿度接 100%。

d)将硫化(见 6.3)盛足半玻璃皿(见 7.3)(若有块状硫华应打碎),再将玻璃皿架于硝酸钾溶液的上方或直接浮于溶液之上(见图 1)。

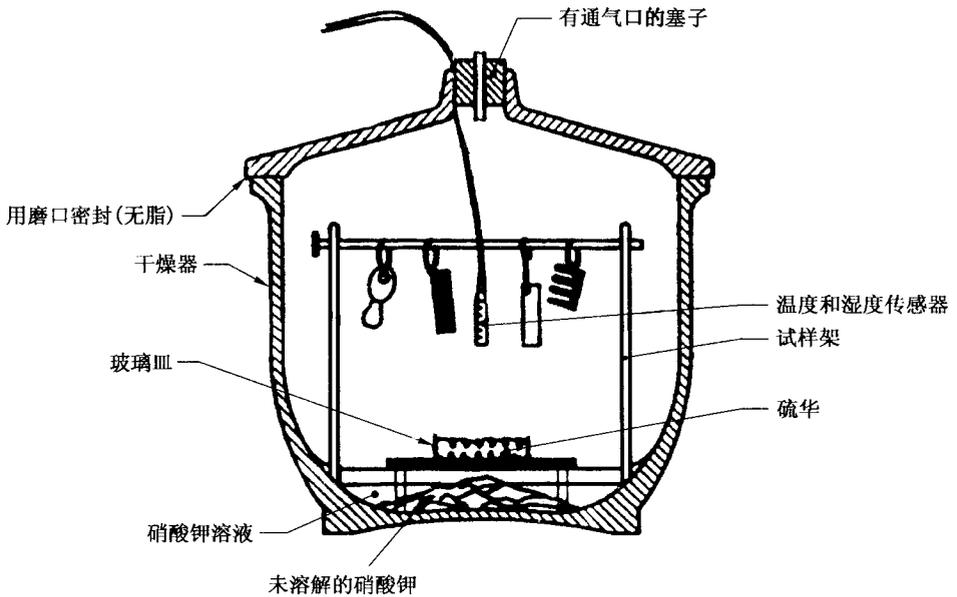


图 1 典型试验设备布置

e)重新盖上容器盖,在盖子的开口中塞入有通气口的塞子。连续监测容器内温度数小时,并按需要调整烘箱温度,使容器内的温度被控制在 $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,当温度达到稳定,而且相对湿度在 $85\% \sim 90\%$ 的范围内时,便可放入试样。

本条所述的试验体系可多次重复用于后续试验,而无须更换化学试剂;只要化学试剂不被腐蚀产物和污物污染,则可保存半年以上。当试验体系冷却后,硝酸钾溶液会固化,但当容器再被加热并搅动溶液时,它又会变成液态。对于结成硬壳和硬块的硝酸钾,先将其破碎,然后搅拌成糊状,必要时可加几毫升水(见 6.1),即可恢复到正常状态。

9.2 试验步骤

将试验容器按 9.1 进行平衡。为减小其平衡条件的偏差,在将洁净试样放入容器时应尽可能迅速。每次开始试验都应放入一件洁净的未镀覆的铜或铜合金试样于容器中,用作内部对比试样,以指示试验系统处于运行中。此铜试样应在几小时内开始变黑。

a)在试验进行的最初 $1 \sim 2\text{h}$ 内,将容器盖上带有通气口的塞子拔去,并将盖稍微打开,以防止系统在升温过程中产生凝露。当达到试验温度并且相对湿度处于 $85\% \sim 90\%$ 范围内时(可能要 $1 \sim 2\text{h}$),将带有通气口的塞子重新盖严。

b)在试样暴露的最初 $2 \sim 3\text{h}$ 内,以适当的时间间隔检查容器内的温度和湿度,并进行记录,以保证试验条件的平衡。试验快结束之前,也应这样做。

c)按规定的时间连续试验,一般为 24h ,也可另行规定试验时间。试验系统在夜晚

(或周期为三天的试验中遇到周末)时,无需监测。

d)试验结束后,取出试样,重新盖好容器盖,在检查前允许将试样冷却至室温。

e)对所有的后续试验都可省略 9.1 规定的步骤,但对容器内的真实温度和湿度仍需进行例行监测。进行新的试验前,可能需要临时搅动容器内的硝酸钾溶液。

10 试样的检查和评价

利用光源(见 7.8),在 $\times 10$ 倍体视显微镜(见 7.7)下检查试样的测量区域。

a)若出现棕褐色或黑色变色斑痕迹,表明覆盖层在这些位置存在通达铜、铜合金或银基体的孔隙。超过试验周期变色往往形成由孔隙萌生的蠕动并使斑痕扩展。

b)若要计数孔点,以下提示有助于计数:

1)只计棕褐色到黑色的变色膜和腐蚀产物。

2)不要将经轻柔吹风就容易除去的疏松物当作变色膜或腐蚀产物。

3)在光照下转动试样而改变角度,以检验微孔的计数。光亮的金覆盖层可能显现黑斑。

c)若一个斑点或痕迹的至少四分之三的部分处于测量区域内,则测量并计数此变色或腐蚀斑痕。对于始发于测量区域外,而处于测量区域内的变色蠕动不应计数,但应记录值得注意的变色蠕动及其位置。

d)应以腐蚀产物的最长直径定义微孔尺寸。除非另有规定,直径小于 0.05mm 的腐蚀产物不应计数。显微镜的刻度标尺有助于确定计数尺寸。

注意:微孔按以下三个尺寸范围划分有助于确定其尺寸:

①直径等于或小于 0.12mm;

②直径在 0.12~0.4mm 之间;

③直径大于 0.4mm。

e)应在相应的图纸或技术规范中规定可接受的变色膜或腐蚀斑痕的数量、尺寸和位置。

附录 A

意义和应用

(提示的附录)

A1 覆盖层质量

本试验方法主要用于确定覆盖层质量。鉴于本标准第 1 章所述覆盖层是作为保护层,所以孔隙率试验揭示的是覆盖层提供的保护或覆盖的完整程度,其试验结果也是覆

盖层沉积过程控制的尺度。

A2 应用于检验底镀层质量

潮湿硫试验的特殊目的是确定精饰体系中镍或镍合金底镀层的质量,该体系的镍层上有一层薄的($1 \sim 2\mu\text{m}$ 或更薄)金属面层,由于底镀层中的孔隙通常会延伸到这一面层。

A3 应用于检验室内环境变色膜

潮湿硫试验往往用作环境试验,以模拟许多室内潮湿气氛变色膜和变色蠕动效应,然而,这种环境试验产生的变色膜可能与其他服役环境下产生的变色膜的组成和化学性质并不相似。因此这样的产品性能评价只能按产品说明书中的规定与其他性能试验评价结合起来进行。

A4 与老化试验的关系

由于腐蚀和老化试验用于测定覆盖层化学稳定性,因此孔隙率试验与它们不一样。然而在一个好的孔隙率试验过程中,腐蚀剂不应侵蚀覆盖层;而必须将由孔隙暴露出来的基体金属加以净化、去极化和(或)活化,并充分地侵蚀,使反应产物充满孔隙并显露于覆盖层表面上。

A5 灵敏度

潮湿硫试验很灵敏,基本能检测通达铜或铜合金基体的所有孔隙。由于镍在低于或等于 100°C 的温度下不会被潮湿硫蒸汽腐蚀,所以,若微孔或裂纹未贯通镍底层至铜基体时,就不能用此试验检验面层中的微孔或裂纹。

A6 允许的孔隙率

允许的覆盖层孔隙率,取决于产品在使用或贮存中可能遇到的环境的严酷性。同时,微孔在表面上的位置也重要,如果微孔数很少或远离主要表面时,往往允许其存在。

A7 几何形状和选择性考虑

本试验可用于各种几何形状的试样,例如有曲率的表面。如果为萌生于裸露的铜合金区域的变色蠕动留出余地,则本试验也可用于选择区域的覆盖层。

A8 破坏性试验

本试验属于破坏性试验,它以变色膜污染试件表面来揭示孔隙的存在。经过此试验的任何工件都不应再使用。

A9 验收

本方法揭示的孔隙率与产品的使用性能和服役寿命之间的关系必须由试验的用户通过实际经验或判断来确定。因此,某些镀覆物可能要求覆盖层中无孔隙,而另一些镀覆物可能允许在主要表面上存在少许孔隙。

附录 B

参考文献

(提示的附录)

- [1] CLARKE. M. “ Porosity and porosity tests ” ,in“ Properties of Electrodeposits ”. edited by Sard. Leidheiser and Ogburn. The Electrochemical Society ,1975 ,P.122.
- [2] KRUMBEIN. S. J. “ Porosity testing of contact platings ” ,Trans. Connectors & Interconnection Technology Symposium ,Philadelphia ,PA ,October ,1987 ,P.47.

金属和其他无机覆盖层 热喷涂 操作安全

GB 11375—1999

代替 GB 11375—1989

目 次

前言

0 引言

1 范围

2 引用标准

3 定义

4 预防、管理及监督

5 热喷涂设备的安全操作

6 防火

7 人身安全

8 防护通风

9 毒性物质

附录 A(标准的附录) 热喷涂警告标签

附录 B(标准的附录) 热喷涂作业用滤光镜片

附录 C(标准的附录) 热喷涂车间空气卫生标准阈值

附录 D(提示的附录) 热喷涂作业 灭火

前 言

本标准根据 GB/T 15706—1995 中的原则和概念,对 GB 11375—1989 进行了技术修订,并取代第一版。

本标准在以下重要技术内容上有所改变:

- 在范围中增加了火焰喷焊、等离子喷焊、高速火焰喷涂和爆炸喷涂等新的内容;
- 在引用标准中,凡与本标准技术要素相关的内容引用了国家标准和劳动部、电力部以及职业安全与卫生等权威机构制订的具有法律效应的规程、规范、规则及规定;
- 增加了预防、管理及监督的内容;
- 增加了附录。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 是标准的附录,附录 D 是提示的附录。

本标准从实施之日起,同时代替 GB 11375—1989。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:武汉材料保护研究所。

本标准参加起草单位:国家冶金工业局钢铁研究总院、北京矿冶研究总院、航空工业总公司 625 所、上海喷涂机械厂。

本标准主要起草人:胡有权、苏启、李秉忠、贾永昌、刘会刚、陈惠国、张海成。

中华人民共和国国家标准

GB 11375—1999

金属和其他无机覆盖层

热喷涂 操作安全

Metallic and other inorganic coatings—

Thermal spraying—Safe practices

代替 GB 11375—1989

0 引 言

本标准采用了 GB/T 15706.2—1995 中所确定的原则和概念,并符合有关法规规定。本标准所覆盖的危险范围,已表明于本标准范围。

1 范 围

本标准规定了热喷涂的安全操作方法,其中包括对热喷涂设备安装、使用、维修的具体规定及对火灾、人身安全和工作环境污染的防范措施。

本标准所涉及的热喷涂设备包括:线材(棒)材火焰喷涂、粉末火焰喷涂、火焰喷焊、爆炸喷涂、高速火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂及等离子喷焊等设备。

塑料火焰喷涂的操作安全也可参照本标准。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 1186—1992 压缩空气用橡胶软管(2.5MPa 以下)

GB/T 2550—1992 焊接及切割用橡胶软管 氧气橡胶软管

GB/T 2551—1992 焊接及切割用橡胶软管 乙炔橡胶软管

GB/T 2626—1992 自吸过滤式防尘口罩通用技术条件

GB/T 3609.1—1994 焊接眼面防护具

- GB 4674—1984 磨削机械安全规程
- GB 4962—1985 氢气使用安全技术规程
- GB 5083—1999 生产设备安全卫生设计总则
- GB 5842—1996 液化石油气钢瓶
- GB/T 7899—1987 焊接、切割及类似工艺用气瓶减压器
- GB/T 8162—1987 结构用无缝钢管
- GB 9448—1988 焊接与切割安全
- GB 10892—1989 固定的空气压缩机 安全规则 and 操作规程
- GB/T 10893—1989 压缩空气干燥器 规范与试验
- GB/T 11651—1989 劳动防护用品选用规则
- GB 12136—1989 溶解乙炔气瓶用回火防止器
- GB/T 13869—1992 用电安全导则
- GB 14193—1993 液化气体气瓶充装规定
- GB/T 15190—1994 城市区域环境噪声适用区划分技术规范
- GB 15577—1995 粉尘防爆安全规程
- GB 15579—1995 弧焊设备安全要求 第 1 部分 焊接电源
- GB 15579.12—1998 弧焊设备安全要求 第 12 部分 焊接电缆耦合装置
- GB/T 15706.2—1995 机械安全 基本概念与设计通则 第 2 部分 技术原则与规范
- GB J16—87 建筑设计防火规范
- GB 50028—1993 城镇燃气设计规范
- GB 50030—1991 氧气站设计规范
- GB 50031—1991 乙炔站设计规范
- GB 50034—1992 工业企业照明设计标准
- JB/T 5070—1991 热喷涂常用术语
- JB/T 6973—1993 热喷涂操作人员考核要求
- JB/T 9192—1999 等离子喷焊电源

3 定 义

本标准除了采用 JB/T 5070 的术语外,还明确以下含义:

3.1 “必须”、“严禁”、“只允许”、“不允许”等均表示强制性的条款。

3.2 “应该”或“建议”不属强制性条文,仅作为推荐性的良好措施。

3.3 “认可”或“批准”等词句,均指有关权威机构的具有法律效力的认可或批准。如经国家劳动部及其授权的职业安全与健康管理部门,国家卫生部及其授权的职业安全与卫生防疫部门,国家公安部及其授权的预防机构及其他由法律授权的职业安全与培训部门等的认可或批准。

3.4 “热喷涂操作者”、“喷涂工”和“喷砂工”系指热喷涂或喷砂的具体操作者。

3.5 “有限空间”系指一种相对狭小或受限制的空间,如锅炉内腔、压力容器及贮罐(柜)船舱等,由于其尺寸和空间形状而导致通风条件恶劣,并非指人员出入受限制。

3.6 “备用气瓶”系指在施工现场直立的各种备用压缩气体钢瓶(不含正在使用或接好气管待用的气体钢瓶)。

4 预防、管理及监督

4.1 热喷涂工程承包商必须对其施工人员进行严格的热喷涂操作培训,特别是操作安全培训,经培训合格者方可上岗施工。而且,委托方必须提醒承包商随时注意有关易燃、易爆及有毒物品的危害。

4.2 所有热喷涂设备必须保持良好的可随时启动的备用状态。为此,需加强检查与保养。当操作中发现可靠性不足时,必须立即停止使用并由合格的人员进行修理。

4.3 所有热喷涂设备的操作必须符合本标准的有关规定,或按制造商的使用说明进行,并且符合本标准的有关规定。

4.4 应明确规定热喷涂管理者、安检员和操作者的安全责任。

4.4.1 管理者的责任

4.4.1.1 管理者必须确保所有上岗的喷涂工、喷砂工及安检人员均已通过全面培训,并取得上岗资格。

4.4.1.2 管理者必须将设备制造商及材料制造商在使用说明书中给出的所有安全信息通告给有关人员,见附录 A(标准的附录)警告标签。

4.4.1.3 管理者必须按热喷涂工序制订预处理区(含除油、喷砂工序)、喷涂区及后处理区(含封闭工序或精整工序)安全操作规程。确保每个有关人员对其所涉及的危害有清醒的认识,并且熟知要采取的相应的预防措施。

4.4.1.4 管理者必须确保所有使用的热喷涂设备(如各类喷枪、控制设备、电源及电气设备、汇流排、流量计、调节器、调压阀、乙炔发生器、喷砂罐、空气净化设备以及热喷涂操作人员使用的防护装置等)都经过认可。

4.4.2 安检员的责任

安检员必须从指定的管理机构获得监督热喷涂操作安全的许可证。必须对热喷涂设备的安全管理及热喷涂工艺的安全使用负责。

4.4.2.1 安检员必须对易燃、易爆物品采取以下一种或多种安全措施以确保工作区不会出现安全事故：

- a) 将工件移至无易燃品安全区进行清洗；
- b) 如果工件不能移动，则将易燃品移至离开工件的安全距离或以适当的方式加以保护以免着火；
- c) 适当地安排热喷涂作业区，使其易燃品不致于在操作过程中着火或爆炸。

4.4.2.2 安检员必须事先检查确认热喷涂工上岗资格。必须对进入不同工区的操作人员进行安全检查。检查包括以下内容：配戴并使用相应的防护用品，眼睛保护见 7.2、呼吸保护见 7.3、听力保护见 7.4、工作服见 7.5、有限空间保护见 7.6。

4.4.2.3 安检员必须确认工作区内的环境安全。检查各工区现场配置的适当通风装置，普通热喷涂、喷砂见 8.2 防火器材见附录 D（提示的附录）。必须指派火灾警戒人员，并得到警戒人员检查、核准后才可开工。

当不需要火灾警戒人员时，安检员必须在热喷涂作业完成半小时后作最终检查，以扑灭暗火消除火灾隐患。

4.4.3 热喷涂操作者（含喷砂工、喷涂工）的责任

4.4.3.1 热喷涂操作者必须清楚不安全操作的危害性以及控制危害的程序，保证安全地使用设备，以防止对生命及财产构成的危险。

4.4.3.2 在开始操作之前，喷涂工、喷砂工必须获得安检员的操作允许，在获得允许的条件没有改变的前提下，热喷涂操作者可以继续其操作。

4.4.3.3 热喷涂操作者只有在已严格听从安全警告的情况下才可进行热喷涂作业。

4.4.3.4 在其他人员可能接触热喷涂的有毒材料、操作及设备的场所或施工现场，热喷涂操作者必须张贴警告或警告标志以示提醒。

5 热喷涂设备的安全操作

5.1 氧气和燃气瓶的储运和使用

5.1.1 总则

热喷涂容器的保管必须遵照劳动部《压力容器安全技术监察规程》、《溶解乙炔气瓶安全监察规程》、《气瓶安全监察规程》以及 GB 4962、GB 5842、GB J16、GB 50030、GB

50031、GB 50034 的有关规定。

5.1.1.1 氧气气瓶的储运和使用必须符合劳动部《气瓶安全监察规程》的规定。

5.1.1.2 氧气装置不允许接触油和油脂,只允许使用特殊的抗氧化润滑剂。若有问题,应向具有一定使用资格的专业人员或氧气装置制造厂的专业人员咨询。

5.1.2 多路使用

在热喷涂作业时,有时需要多个容器集中汇流,多路使用。汇流排的安全使用应符合以下规定。

5.1.2.1 汇流排的钢管必须符合 GB 8162 的规定,其安装必须按照 GB 9448 执行。

5.1.2.2 氧气汇流排必须符合 GB 50030 的有关规定。

5.1.2.3 乙炔汇流排必须符合 GB 50031 的有关规定。

5.1.2.4 液化石油气汇流排必须符合 GB J16 的有关规定。

5.1.2.5 低压汇流排不允许连接高压气瓶,应在低压汇流排上显著部位设置相应警示标志。

5.1.3 连结减压器与气瓶的出口阀,必须使用适当扳手。

5.1.3.1 氧气减压器不允许接触油和油脂。氧气、可燃气体的减压器不允许混用。

5.1.4 流量计

流量计按 GB 9448 规定安装和使用。

5.1.4.1 为了避免不安全操作和保持火焰稳定状态,应按 5.3.9 条在流量计上同时安装回火防止器(见 GB 12136)与逆流防止器。

5.1.5 软管与软管的连接

5.1.5.1 软管应按照 GB/T 1186、GB/T 2550、GB/T 2551 和 GB 9448 的规定,必须根据用途分别采用压缩空气用橡胶管,氧气橡胶管和乙炔橡胶管。

5.1.5.2 软管的连接应符合 GB 9448 的相应规定,必须防止软管的损坏。不允许使用非专用软管。

5.2 压缩气体钢瓶(氮气、氩气和氦气)的储运和使用

5.2.1 从事现场热喷涂作业的每一个人必须遵守劳动部有关容器储藏、搬运和使用方法的规定。

5.2.2 现场备用的各充满压缩气体的钢瓶必须分类储存,严禁混放。储存备用钢瓶的地点必须远离电梯、楼梯和过道,以避免备用钢瓶被其他物体碰倒或损坏。

5.3 热喷涂设备的安装

5.3.1 氧气和燃气瓶上的减压器和流量计的连接螺母要拧紧,但不能过紧,以免损坏螺

纹和突出的密封件。如果接头配件不能很好的密封,则应更换。

5.3.2 在开启任何气阀之前,必须先对作业场地进行适当通风。

5.3.3 在开启钢瓶总阀之前应先对减压器进行排气,同时,必须完全旋松减压器的调节螺栓。

5.3.4 缓慢开启钢瓶总阀,同时操作者必须站在减压器的一侧。

5.3.5 为了防止流量计的玻璃管遭高压气流的冲击,必须缓慢旋动压力调节器的调节螺栓。对软管吹气,以吹除残留在软管中的粉尘。对软管吹气时,必须避开火源。

5.3.6 将软管与喷枪连接,并且对核系统供给压缩空气,同时用肥皂水检验所有连接部位的气密性。严禁用明火检查漏气。

5.3.7 若发现连接处漏气,应按下列顺序操作,即:减压—松开接头—取出密封件并擦净—吹净软管、拧紧接头、再试压;如果仍然漏气,就应再减压,更换漏气的热喷涂装置,在有故障的装置上标记“危险——不许使用”的警示。

5.3.8 若仪表数据显示不正常,则表示气路系统有故障,必须立即停机,并迅速进行设备检修。

5.3.9 在回火保护和逆流保护装置与玻璃流量计同时使用时,回火保护装置必须安装在流量计和喷枪之间。

5.4 压缩空气

5.4.1 为了防止压缩空气与氧气和燃气混淆必须使用确切的名称。如氧气不应称空气或气体;可燃气(如乙炔、丙烷、天然气等)不应称气体。

5.4.2 不允许使用喷砂用的压缩空气清理工作服。亦不允许用氧气和燃气清理工作服。

5.4.3 空气压缩机的操作必须遵守 GB 10892 中的规定,若压缩空气的压力与设备制造厂推荐的压力不相符时,则不允许用其进行喷涂和喷砂作业。

5.4.4 压缩空气管路中必须配备适当的过滤器和冷凝器,并按设备制造厂的建议进行净化,以保证压缩空气中不含油和水。

5.5 火焰喷涂、火焰喷焊、高速火焰喷涂和爆炸喷涂装置

5.5.1 火焰喷枪、高速火焰喷枪和爆炸喷枪均应按制造厂建议进行保养。在每天工作前,应先对各种气体软管进行一次通气检查,以排除软管内的杂物。

5.5.2 热喷涂操作者,必须按 JB/T 6973 中的规定进行培训并熟悉操作规程后才能上岗操作。启用新喷枪前必须先熟悉喷枪制造厂的说明书。

5.5.3 喷枪上所有的气阀,都应能灵活开启和可靠关断。阀的润滑见 5.5.9。

5.5.4 为了防止烧伤手,不应用火柴给喷枪点火,而应用摩擦点火器或电弧点火器点火。

5.5.5 当喷枪发生回火或熄火时,应迅速关枪,并切断气源。在未查明原因之前,不允许重新点火。

5.5.6 不允许把喷枪或其软管挂在减压器或钢瓶的阀上,以免引起火灾和爆炸。

5.5.7 喷涂结束后,设备关闭、暂停使用或需拆卸时,应放出压力调节器和软管中的压缩气体。并按下列顺序操作:

- a)关闭喷枪总阀;
- b)关闭气瓶总阀;
- c)开启喷枪的总阀;
- d)将压力调节器的手柄旋松;
- e)关闭喷枪总阀;
- f)关闭减压器前面的汇流排总进气阀和所有分流阀。

5.5.8 在清洗火焰喷枪时,不得让油进入喷枪的气体混合室。

5.5.9 不允许使用普通润滑油和润滑脂润滑喷枪的阀类及其他与氧气或氧气与可燃气体的混合气相接触的任何部位,只允许使用设备制造厂家推荐的特殊防氧化润滑脂。

5.5.10 与乙炔接触的零部件,不允许用含铜 70% 以上的铜合金制造。推荐用低合金钢、不锈钢或含铜 70% 以下的铜合金制造。

5.6 等离子喷涂、等离子喷焊和电弧喷涂装置

5.6.1 等离子喷涂、等离子喷焊和电弧喷涂中的高电压和大电流电气设备是火焰喷涂所不具备的,另有新的安全问题。操作者上岗操作前,必须按 JB/T 6973 的规定接受全面的培训,必须遵守制造厂说明书中的操作安全规定,还必须按 GB/T 13869 中的要求,实施电气设备的安全措施。使用氢气的安全规程参见 GB 4962。

5.6.2 等离子喷涂、等离子喷焊和电弧喷涂设备的电源必须满足 GB 15579、JB/T 9192 的安全操作条件,并按现行电力设备接地设计技术规程中的规定接地和适当绝缘。大功率工业用电钮、指示灯、插头和电缆等必须符合 GB 15579.12 规定的安全要求。

5.6.3 应定期检查电源线、绝缘物、绝缘物、软管和气路管线,有故障的设备应立即维修或更换。

5.6.4 在没有关掉整个系统,包括切断电源的情况下,不允许清洗和修理控制台或喷枪。

5.6.5 电弧喷枪应经常清扫,避免集积金属粉尘。

5.6.6 电弧喷涂设备线材调速装置应当接地。

5.6.7 等离子喷枪和电弧喷枪的金属吊具应绝缘。

5.6.8 等离子喷枪和电弧喷枪的非接地部分应避免与金属制作的喷涂操作室接触。

5.7 喷砂机

5.7.1 压力式喷砂机属压力容器,生产厂必须有国家劳动部门颁发的压力容器生产许可证,其产品也必须经劳动部门认可,检验合格后才能出厂。

5.7.2 使用者应按设备制造厂的规定保养和检修,易损件也应按制造厂的规定修理或更新。

5.7.3 喷砂机 and 喷砂场地之间的喷砂软管应尽量放直。弯曲或成锐角状的软管会引起单边过度磨损,很快磨穿。如果必须弯曲绕过某物体时,也应使软管弯曲的曲率尽量小。

5.7.4 喷砂软管应存放在阴凉干燥之处,避免其迅速老化。

5.7.5 不允许将喷砂嘴对着自己和他人。若喷砂嘴堵塞时应关闭气源并排除余气后方可进行清理。

5.7.6 喷砂罐内的空气压力不允许超过制造厂规定的工作压力。

5.7.7 喷砂软管的控制

操作者应通过活动阀杆使空气压力持续保持在要求的范围内,一旦压力下降,设备就自动调节停止工作。

6 防 火

6.1 责任

热喷涂作业时的高温、高速(含熔融微粒)射流产生过热环境,所有从事热喷涂作业的操作人员、安检员、监理人员(包括承包商)及管理人员都必须执行以下防火安全要求,明确各自的防火安全责任。

6.2 热喷涂作业区

6.2.1 热喷涂作业区必须符合 GB J16 中规定的防火规范。

6.2.2 热喷涂作业必须在消除火灾隐患的区域内进行。

6.2.3 不允许将正在进行喷涂作业的喷枪对着人或易燃物。

6.3 有易燃物存在的区域

6.3.1 热喷涂作业场地内的纸、木柴、油布等可能引起火灾的易燃物必须清除。

6.3.2 有条件时,将工件移至指定的安全位置进行喷涂。

6.3.3 当工件不能转移时,必须对易燃物采取妥善的保护措施,将高温、高速射流限制

在安全的范围内。

6.3.4 空气中漂浮的固体微粒或其他类似的物质蓄积后有爆炸危险,特别是一些有爆炸危险的特殊金属粉尘。必须遵守 GB 15577 中的规定,严格执行粉尘防爆安全规程。在喷涂工作间内必须提供有效的通风设备,推荐用水洗型湿式吸尘器收集喷涂粉尘,工作场地要妥善管理,要特别注意检查并清除房椽、房顶和地缝中的粉尘,防止蓄积。

6.4 灭火

6.4.1 灭火器及喷水器见附录 D。

6.4.2 在热喷涂作业区可能引发火灾的地点以及在下述条件下应派专职火灾警戒人员:

- a) 靠近易燃物的区域,如建筑结构材料中的易燃物距离作业点 10m 以内;
- b) 在门、窗或地板等开口 10m 范围内存放易燃物的区域;
- c) 在金属墙板、天花板及屋顶的另一侧受热辐射或热传导而可能引起火灾的区域;
- d) 在船上作业时舱壁背面是油箱或存放易燃物,由于热传导而可能引发火灾的区域。

6.4.3 火灾警戒人员必须履行以下职责:

- a) 必须进行灭火器使用培训,熟悉灭火器的使用和保养;
- b) 必须熟悉火灾报警设施的使用和维护;
- c) 必须监视所有暴露区域的火灾隐情,并且在现有灭火设备条件下,有能力组织扑灭火灾;
- d) 必须在喷涂作业完成半小时后撤离现场,以便检查并扑灭可能存在的火灾隐患;
- e) 如果被指定担任火灾警戒的人员另有兼职,则其兼职不得影响或干扰火灾警戒任务。

6.5 非固定地点热喷涂作业许可

在非固定地点进行热喷涂作业时,如现场施工及高空作业等,在开始作业前,必须由指定的人员进行防火安全检查,并经其核准后才可进行热喷涂作业。

6.6 装有易燃物容器及管道的热喷涂作业

当对装有易燃物的容器进行热喷涂时,存在着爆炸、火灾及毒气泄漏的危险。应按 7.6.2 中规定进行。

7 人身安全

7.1 总则

喷涂工的普通安全防护应按 GB/T 11651、GB/T 3609.1 和 GB/T 2626 中的规定选用眼、面及呼吸系统保护用品 ;用劳动部门认可的生产厂家生产的护耳器或耳罩进行听力保护。

7.2 眼睛的安全防护

7.2.1 在热喷涂或喷砂作业中热喷涂操作人员始终要用头盔、面罩以及护目镜保护头部和眼睛。参见 GB/T 3609.1 和 GB/T 11651 的有关规定。为了防止邻近作业中产生的光辐射或飞溅粒子的伤害 ,在喷涂和喷砂作业时 ,操作人员、辅助人员及所有进入现场的人员都必须对头部及眼睛进行防护。

7.2.2 在喷涂作业中 ,使用的头盔、面罩和护目镜均必须配以适当程度的滤光镜片 ,以保护眼睛不受强烈紫外线、红外线以及强烈的可见光线伤害。滤光镜片的选择和要求见附录 B(标准的附录)。

7.2.3 在敞开状态或在有足够通风的车床上进行热喷涂作业时 ,不必使用附加呼吸系统防护用品 ,戴上护目镜即可。在等离子喷涂和电弧喷涂时 ,应使用头盔式面罩代替护目镜 ,可同时防护面部、下颌和颈部 ,防止作业中产生的紫外线和红外线的伤害。

7.2.4 在喷砂作业时 ,应戴防尘面罩防止飞溅粒子对眼睛、面部、下颌和颈部伤害 ,应按 7.3.1 和 7.3.2 使用带呼吸系统防护装置的保护面罩防止喷砂粉尘的危害。

7.3 呼吸系统的安全防护

7.3.1 进行喷涂和喷砂作业时 ,操作者必须使用带呼吸系统的防护用具 ,并应根据热喷涂材料蒸发物和排放气体的状态、性质和量的大小选用。这些用具应符合 GB 2629 的规定。所有选用的用具都应是经劳动部及其授权的权威部门批准的劳动保护用品。这些用具的选择应符合 GB/T 11651 中的规定。

7.3.2 在敞开状态喷砂作业时 ,应使用 7.3.4 中所述的带机械过滤器的面罩 ,保护面部和呼吸系统。也可选用 7.3.3 中所述带空气输送管道的保护面具。

7.3.3 在有限空间进行喷砂作业时 ,必须使用由管道连续供给新鲜空气的呼吸器 ,它由带空气呼吸系统的的面罩或防护头盔以及标准的空气管道组成 ,可以保护操作者的头部和颈部不受粉尘和磨料的伤害。防尘罩中要求至少通入流量为 $0.11\text{m}^3/\text{min}$ 的新鲜空气 ,防尘头盔中至少应通入流量为 $0.17\text{m}^3/\text{min}$ 的新鲜空气。气源应包括一个带空气过滤装置的空气压缩机或鼓风机 ,以便将压缩空气中的油雾、水雾和水锈粒子分离去除 ,确保供给呼吸器的空气无污染。为了防止空气的污染 ,如 CO 的污染 ,还要使用符合 GB/T 10893 中规定的压缩空气干燥器来提供净化的新鲜空气。

7.3.4 在敞开状态或抽风条件好的车床上进行热喷涂操作时 ,不必另外再用呼吸器。

在某些条件下,如果只在短时间内接触非毒性物质和粉尘时,应使用机械式空气过滤器。

7.3.5 在有限空间进行喷涂作业时,应采用带空气管供气的防护装置。

7.3.6 喷涂大多数普通的热喷涂材料,要采用一个带管道连续供给空气的呼吸器。如果空气呼吸系统的空气源被堵,空气流量不足,在空间的污染物还不致于立即危害健康的情况下,喷涂工可以拔出气源管,直接呼吸空气管中送来的新鲜空气。但在有限空间内有污染,直接呼吸对健康有损害时,不能进行直接呼吸;在喷涂有剧毒材料时,如果空气源堵塞,喷涂作业者需要去掉头盔时,污染的空气对健康危害极大,也不能进行直接呼吸;在这种情况下,头盔必须事先和紧急辅助呼吸用气瓶相连接。当空气源发生故障时,喷涂作业者就能摘除空气供应管路,启用辅助空气源以呼吸新鲜空气。喷涂剧毒材料时,还可用空压机的空气软管通入急需时使用的呼吸保护气体。

7.4 听力保护

7.4.1 间断的喷涂或短时间的作业,或者是在使用盔式防护面罩时,可暂不用听力保护。但当长时间喷涂时,由于喷枪发出强烈的噪音,为防止操作者丧失听力,必须使用符合 7.1 要求的护耳器或耳罩,不允许用棉花球堵塞耳道,因为棉质物不能有效地隔离高分贝噪音。

7.4.2 所提供的耳部保护应能使每天 8 小时的噪音强度降低到 GB/T 15190 中规定的安全水平,如果护耳器不能达到这样的要求,就应停止喷涂操作,直到噪音被控制在 GB/T 15190 中所规定的安全水平,才可重新开始喷涂操作。

7.5 安全服

7.5.1 根据喷涂工作的轻重、性质、施工地点来选择适当的喷涂服和喷砂服。

7.5.2 在有限空间施工,应穿防火服,戴皮革、橡皮或石棉长手套。手腕和脚踝处的衣服应扎牢,避免有毒害的热喷涂材料和磨料损伤皮肤。

7.5.3 在室外施工,允许穿着非化纤材料制造的普通工作服,但不允许穿开襟衬衫或不扣紧封颈钮扣。

7.5.4 应穿长筒鞋,裤脚应无翻边并要遮住鞋筒。

7.5.5 在有限空间喷涂铅或其他高毒性材料时,操作工应每天更换衣服和呼吸系统保护用具。已用过的衣服和呼吸系统保护用具,必须彻底清洗并彻底清除铅粉尘或其他有毒材料后才能再使用。

7.5.6 当进行等离子喷涂时,应穿上防紫外线辐射的衣服,如:一般可穿厚实、牢固的毛织衣物。如果在更强的紫外光辐射条件下工作,则必须穿皮革披肩式铝制衣服。将铝制手套和黑色的防火服配合使用。铝制服装有遭受电击的危险,应注意防护。

7.5.7 电弧喷涂的防辐射实际上与普通电弧焊大体一样,但是大多数电弧喷枪装有电弧罩,操作者不是直接暴露于弧光下。护目镜的深度可降到4~5号,不过仍必须使用头盔,身体的每一部分也都不允许裸露。

7.6 在有限空间内操作

7.6.1 有限空间的定义见3.5。

7.6.2 如果在曾使用过燃料的有限空间进行喷涂则应采取安全保护措施。按照GB 9448的有关燃料容器和船舱中的焊接和切割的安全操作标准进行。

7.6.3 通风是在有限空间中工作的必须要条件,其通风要求见8.2。

7.6.4 在有限空间内进行热喷涂操作气瓶应放在外面。

7.6.5 如果喷涂工和喷砂工必须通过舱口或其他小的开口进入有限空间,则要求具有紧急情况下能迅速转移操作者的安全措施。为此目的而使用安全带和救生带时,应将它们拴紧在操作者的身上,以保证他们能安全出来,至少应有一个经训练的救护人员始终等待在外边,并且在开始进行施工前应选进行试验以证明救护人员有能力把操作者从有限空间里救出来。

7.6.6 为了防止漏气,不用喷枪的时候,如进餐的和在夜间,关闭喷枪和关掉有限空间外的气源,并将喷枪和软管从有限空间中取出。在某些情况下,应检查有限空间中的氧气量(这可以用火焰安全灯进行检查)。

8 防护通风

8.1 总则

8.1.1 热喷涂和喷砂工人的工作环境及污染情况由下列因素决定:

- a) 喷涂场地的大小;
- b) 现场喷涂工和喷砂工的人数;
- c) 有害烟气、气体或粉尘(由所用的磨料和所用的喷涂材料所决定)的量;
- d) 喷涂工人本身和喷涂过程产生的热量;
- e) 挥发性溶剂。

为了保护操作者的健康,为了给各种喷涂工作提供通风条件,要考虑上述各种因素,并采取相应的防护措施。

8.1.2 应提供局部抽风或总体通风系统,以控制操作现场毒性烟气、气体或粉尘,并且把这些物质从工作区排除,以保护操作者的健康。

8.1.3 在加工作业区内设有喷涂作业时,由于喷涂操作仅在局部范围内进行,这时生产

设备的安全卫生应符合 GB 5083 ,主要是要防止作业区污染 ,故喷涂场所需使用局部抽风设备。

8.1.4 要细心保养个人使用的呼吸系统防护用具。未经清洁、消毒不要使用 ,更不要互相交换使用。

8.2 普通热喷涂和喷砂的通风

8.2.1 如果喷涂和喷砂操作不是在室外也不是在特殊设计和有通风条件的室内进行 ,则要求采用机械式通风设施。否则 ,在很短时间内粉尘会充满操作室或车间或局限性较大的空间。在某些情况下 ,室外也要采用机械式通风设施。

8.2.2 每个热喷涂操作程序的通风都应单独处理 ,应考虑 8.1 中所列的影响因素。

8.2.3 在敞开条件下的热喷涂和喷砂工作现场的通风设备 ,由引擎或马达驱动的带挠性管路或导管的便携抽风器组成 ,以便工作区能尽快地清除粉尘。这种设备不妨碍操作者的工作视线。这时操作者需佩戴 7.3 所述的呼吸系统保护用具。

用便携式抽风吸尘器 ,应在抽风器上安装一个粉尘收集器(类似大的过滤器)以收集粉尘和防止周围环境的污染。收集喷涂粉尘 ,推荐使用 6.3.4 中的水洗型湿式吸尘器。收集喷砂粉尘 ,或喷涂非爆炸性金属和陶瓷粉末时 ,可选用布袋集尘器 ,当粉尘降低通风系统的效率时 ,要更换袋子。

8.2.4 如果在机床和车床上喷涂机械零件 ,则吸尘罩应装在托架的对面 ,并与托架相连。喷枪应对准吸尘罩 ,罩子的开口大小平均约为 0.16m^2 。进入开口的空气速度应为 $60\sim 90\text{m}/\text{min}$ 。罩子的开口应设计成能消除罩子边缘的涡流 ,以防粉尘进入喷涂工的呼吸区。在某些长期使用的结构上 ,除了正面操作的部位以外 ,连床转台或机械工 都应封闭起来。进入封闭空间的空气速度通常是 $25\sim 30\text{m}/\text{min}$ 。封闭罩的顶板应做成可吊开的 ,以便起重机装夹。自动化喷涂作业的整个机械装置应完全封闭 ,把粉尘抽入粉尘清洗或收集系统中。

8.2.5 干磨和研磨喷涂后的涂层时 ,应提供合适的抽风设备 ,执行 GB 4674 的安全堆积。同时也要注意挡砂罩、磨料、砂轮及其转速和护目镜的选用。

8.2.6 用于中小尺零部件喷涂作业的喷涂框应装置排气通风装置 ,进入罩子的空气流速为 $45\sim 120\text{m}/\text{min}$,热喷涂设备应对准罩子的正面进行操作。喷涂框应能消除粉尘的涡流。喷涂毒性材料时 ,空气流速应达 $120\text{m}/\text{min}$ 。

8.2.7 喷砂房的照明设计应符合 GB 50034 的要求。通风设计应满足从下方抽风的要求 ,下方气流和纵向通风速度应为 $25\sim 30\text{m}/\text{min}$ 。喷砂房应装置粉尘集收系统 ,使直接排入大气的污染物达到有关法规规定排放标准。喷砂房应尽量避免用来进行喷涂作业。

偶尔在喷砂房进行热喷涂时,喷涂粉尘可很快填满喷砂房用的大多数布袋粉尘集收器,因此,应经常保养、更换粉尘集收器。在保养时应小心防止粉尘引起的爆炸和引起火灾(见 6.3.4)。喷砂房工作的人员应提供 7.3 中所述的呼吸系统保护用具。

8.2.8 给有限空间通风时,换进的空气要清洁,可呼吸。如果使用便携式汽油机或柴油机驱动的通风机或空压机进行通风,应妥善安置这些设备,不允许使发动机中排出的废气进入通风系统。同样,不允许排出的废气进入压缩机的入口。

8.2.9 如果使用集尘器,则要求所有的封闭式集收器都要有出气窗或溢流板。通风管道应有出气道。

8.2.10 风机、管道、吸尘器和马达等均应先经运行检验,确认其正常后才安装于合格地基上。不允许将燃气或氧气的管道安装在地上。

8.2.11 在打扫工作间、管道等时,应开启通风机使之保持在工作状态,以免系统中集聚粉或烟气。铝和镁的粉尘有炸的危险,应特别注意收意。这两种金属的粉尘应选用合适的湿式集收器,并注意,这些金属的粉尘在水中能产生氢气,这种抽风系统应能防止氢气在其中的聚集。应经常进行清除工作,减少铝和镁的残留物。

8.2.12 在修理各种通风机械或集尘器时,未经彻底清除金属粉尘的修理设备,不允许进行焊接和切割。

9 毒性物质

9.1 总则

所有喷涂材料的微细粉尘都有害于呼吸系统,大多数粉尘对健康的危害很难立即显现或感觉,因此必须采取相应的防护措施。此外,还要随时清除地面、工作台、座椅和工作间等可能蓄积粉尘的区域或部位的粉尘,消除可能的危险因素。喷涂毒性材料的人员必须接受上岗培训和考核,设备和材料制造厂必须按本标准附录 A 对其产品提供警告标签。

9.2 喷涂毒性材料

9.2.1 经测量发现喷涂毒性材料作业区大气中的毒物浓度超过 9.4 中的最大允许的范围时,则无论室内、外或有限空间的作业,例如,喷涂铍及铍化合物、镉、铅及铅合金、铬和碲等,都应使用局部抽风器和空气管路呼吸器。通风机的废气应进行安全管理,直接排入安全地区。邻近的人亦应使用局部抽风器和空气管路呼吸器(见 7.3 和 8.2)。

一些材料(例如:锡和锌)目前虽未发现其明显毒性,但其经常存在的氧化物(例如:氧化锌)会导致突发性疾病和身体的各种不适,亦应随时注意,并予以预防。例如:适当

通风,配带适当的面罩呼吸器。一旦发现不适感觉,甚至采取适当防护措施后仍不能消除者,应暂停其工作,查明原因,作出适当处治。

9.2.2 进行毒性材料作业时,除应遵守相应的规定之外,还可向有关专家和部门进行咨询,接受他们提出的建议。

9.3 有害气体

必须认真注意,并采取措施防止喷涂过程中可能产生的有害气体的危害。例如,等离子喷涂和电弧喷涂的弧光会使有机溶剂迅速分解而产生有害气体(例如:三氯乙烯、过氯乙烯可能分解为碳酰氯),加剧溶剂对环境和健康的危害,应采取特别的措施,不让清洗溶剂载入喷涂作业区。等离子喷涂和电弧喷涂的紫外线辐射会产生臭氧,在有限空间,甚至会超过9.4中的最大允许浓度,必须予以注意和防范。

9.4 工作区间的有害材料积累不得超过规定的阈值或最大允许浓度,此最大允许浓度见附录A(标准的附录)。

附录 A

热喷涂警告标签

(标准的附录)

A1 警告标签

A1.1 总则

热喷涂作业中的高压气体、高温射流、烟尘、烟气、弧光、噪声、热辐射及电等均会产生直接或潜在的危害。在实施热喷涂作业的地方,必须通过使用警告标签给出信息,使人们对这些危害有清楚的了解,下列章节给出了最基本的标签示例。

A1.2 线(棒)材及粉末火焰喷涂、火焰喷焊、高速火焰喷涂、爆炸喷涂、材料及设备的标签

图A1中所示的最基本的信息或与之等效的内容必须标志在火焰喷涂用线(棒)材及粉末材料的包装上或线(棒)材火焰喷涂、粉末火焰喷涂、火焰喷焊、高速火焰喷涂、爆炸喷涂的主要工艺设备上。这些信息必须清晰可读,可以制成标签、卡片或其他印刷表格。

已确认的危害内容按以下顺序排列:

- a) 高温、高速射流可烧伤人体,引起火灾;
- b) 热辐射(火焰或熔融金属及其他无机材料)可伤害眼睛和皮肤;
- c) 烟尘和烟气损害呼吸系统,对你的健康有害;
- d) 噪声可损伤你的听力和身心健康。

对于特殊要求或新技术需加以说明时,可以适当增加警告内容。

急救信息可有可无,一般仅对危害反应快、危害程度严重的生产工艺推荐急救信息。该信息应放在警告措施之后。

公司、企业名称及地址必须出现在标签上,或者在产品的显眼部位,并清晰可读。

标签上必须有辨别条码。

A1.3 电弧喷涂、等离子喷涂、等离子喷焊材料及设备的标签

图 A2 中显示的最基本的信息或与之等效的内容必须标志在电弧喷涂用线材、等离子喷涂用粉末和等离子喷焊用粉末的外包装上,或者此类设备的电源、送丝机、送粉器上,或者与喷涂、喷焊相关的工艺控制台等主要设备上。这些内容必须清晰可读,可以制成标签、卡片或其他印刷表格。

已确认的危害内容按以下顺序排列:

- a) 高温、高速射流可烧伤人体,引起火灾;
- b) 弧光可灼伤你的眼睛和皮肤;
- c) 烟尘和气体可损害呼吸系统,对你的健康有害;
- d) 噪声可损伤你的听力和身心健康;
- e) 电击会致命。

对于特殊要求或者新技术需加以说明时,可以增加警告内容。

急救信息可有可无,一般仅对那些危害反应快、危害程度严重的生产工艺推荐急救信息。该信息应放在警告措施之后。

公司、企业名称及地址必须出现在标签上,或者在产品的显眼部位,并清晰可读。

标签上还必须有辨别条码。

A1.4 A1.2 和 A1.3 所涉及的警告标签,必要时也可标志在相应工作场所的醒目位置。

A1.5 危险材料标签

在热喷涂材料中使用了一些具有潜在危害的材料,如第 9 章中所列举的材料,在喷涂时这些材料烟气和烟尘会释放到周围的大气中,当其烟气的浓度超过 9.4 中的阈值是危险的。该阈值应在材料安全数据单上易于识别。这些材料也不局限于 9.4 中所列的材料。

A1.6 镉是剧毒的危险材料,若是含镉的线材应在丝盘及其包装上以标签的形式提供图 A3 所示的信息或其等效内容,若是含镉的粉末则标签应贴在盒子及其包装上。

A1.7 含铅的喷涂材料,其烟气有剧毒,应在其包装上以标签的形式提供图 A4 所示的信息或其等效内容。

A1.8 材料安全数据单

热喷涂材料供货商必须提供该公司生产的热喷涂材料在喷涂或喷焊时可能产生的任何危险及材料使用的安全数据单或其等效物。

A1.9 标签上的图示符号

标签上的图示符号是警告信息的辅助部分。

A1.10 危害性的信息通知

业主或管理者必须确保将本章规定的内容无遗漏地通知到产品的最终使用者(见 4.4.2)。

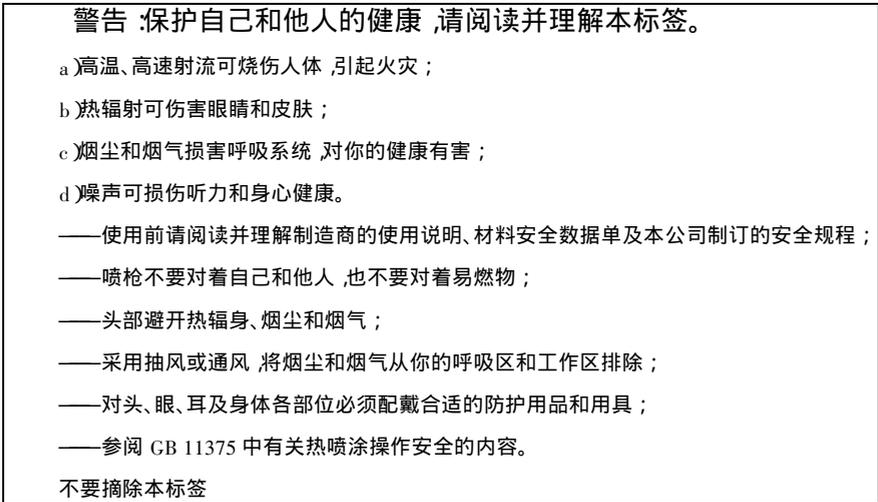


图 A1 火焰喷涂、火焰喷焊及爆炸喷涂工艺设备警告标签

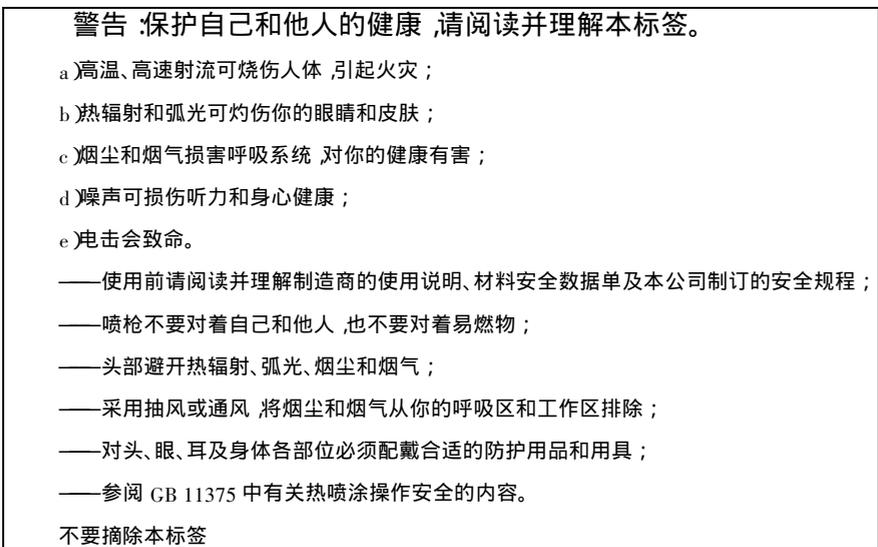


图 A2 电弧喷涂、等离子喷涂、等离子喷焊工艺设备警告标签

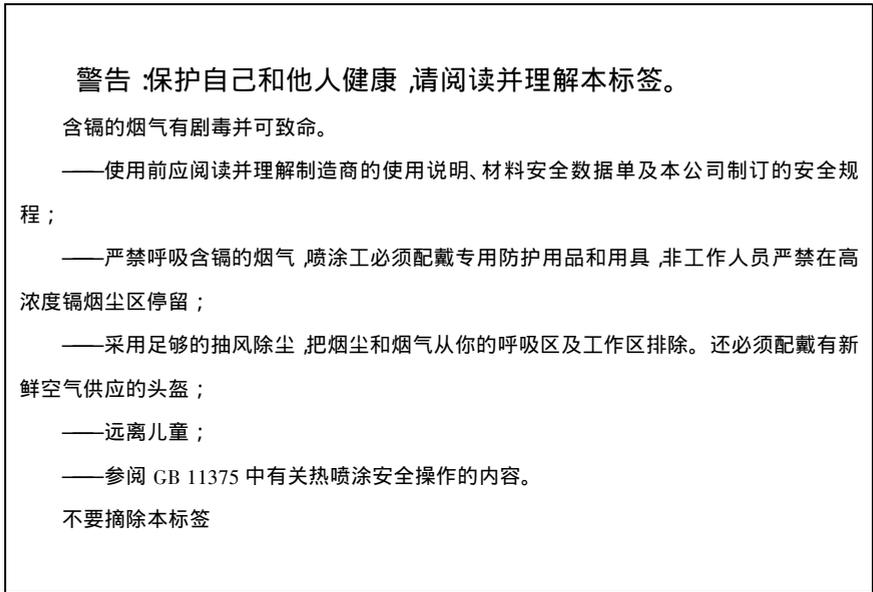


图 A3 含镉的热喷涂材料警告标签

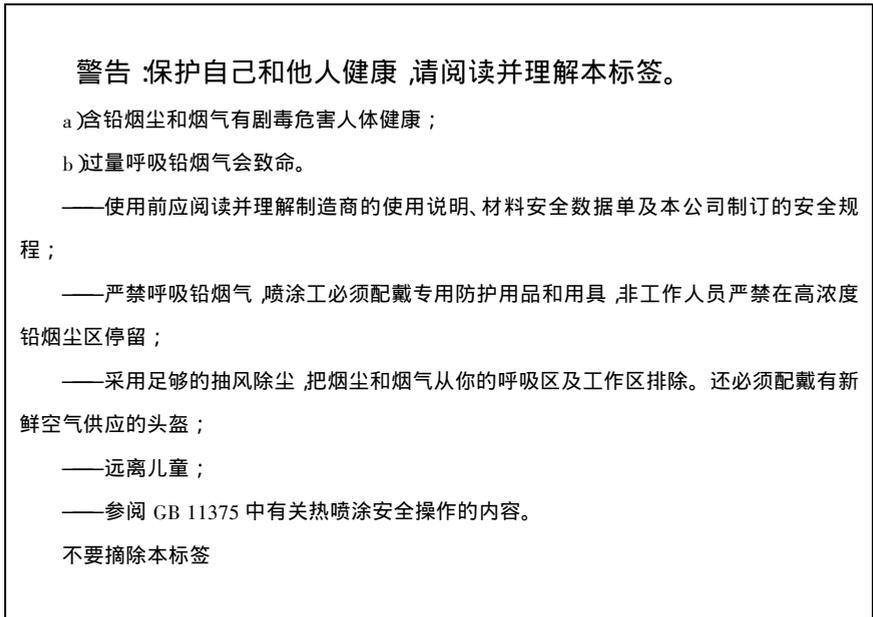


图 A4 含铅的热喷涂材料警告标签

附录 B

热喷涂作业用滤光镜片

(标准的附录)

B1 滤光镜片明暗度的选择

根据所用的热喷涂工艺按 GB/T 3609.1 选用的滤光镜片遮光号列于表 B1。

表 B1 热喷涂作业选用的滤光镜片遮光号

热喷涂作业项目	滤光镜片遮光号
线材火焰喷涂(除喷钼)	2-4
线材火焰喷涂(钼)	3-6
粉末火焰喷涂及高速火焰喷涂(金属及合金粉末)	3-6
粉末、线(棒)材火焰喷涂、高速火焰喷涂及爆炸喷涂(陶瓷)	4-8
等离子喷涂、等离子喷焊及电弧喷涂	9-14
等离子喷涂、等离子喷焊及电弧喷涂(设备本身配有滤光保护装置)	3-6
电火花拉毛作业	2-4
火焰喷焊的重熔作业	4-6

注 根据经验,使用太暗的镜片难以观察涂层的沉积,在选用镜片号时应以能清晰观察涂层的沉积为好但不要低于下限值。在火焰喷焊时重熔产生黄色亮光,这时还应选用适当的滤光镜以吸收操作视野范围内的黄色光线。

B2 滤光镜片和防护白玻璃镜片

B2.1 护目镜及镜片必须能承受灭菌处理。

B2.2 头盔上供安装滤光片和防护白玻璃片的窗口必须设计成便于镜片的拆卸及安装。

B2.3 与人体接触的镜架材料必须保证对皮肤无刺激、无污染。

B2.4 护目镜必须要通风,以免镜片模糊。杯形镜框的通风部位必须有适当的遮蔽以防紫外线射入。

B2.5 滤光镜和滤光片上必须有永久性标记,以便识别制造商及明暗度。

B2.6 滤光镜和滤光片必须满足 GB/T 3609.1 中关于紫外线、可见光及红外线的传输特性的要求及其他要求。

B2.7 护目镜必须妥善保存和保养,未经清洗和消毒不得转让他人使用。

附录 C

热喷涂车间空气卫生标准限值 (标准的附录)

C1 车间空气卫生标准最高允许浓度

热喷涂车间空气中毒性材料的最高允许浓度见表 C1。

表 C1 车间空气卫生标准对毒性材料的最高允许浓度(限值)

材料名称	8h 最高允许浓度(mg/m ³)
三氧化铬、铬酸盐、重铬酸盐(换算成 CrO ₃)	0.05
臭氧	0.3
二氧化氮(换算成 NO ₂)	5.0
氧化镉	0.1
铅烟	0.03
铅尘	0.05
铍及其化合物	0.001
铍(可溶性化合物)	4.0
铍(不溶性化合物)	6.0
氧化锌	5.0
钴及其化合物	5.0
锰及其化合物	0.2
铝、氧化铝、铝合金粉尘	4.0
含 10% 以上游离二氧化硅的粉尘(石英、石英岩等)	2.0
其他粉尘	10
三氯乙烯	30
四氯化碳(皮)	25

注 :有(皮)标记者为除经呼吸道吸收外,还易被皮肤吸收的有毒物质。

C2 车间空气抽样检查

喷涂以上材料时,应尽可能抽取空气样品,以决定通风条件。在 8h 工作时间内,工作区烟气和粉尘的浓度不允许超过规定的限值。然而,即使粉尘或烟气浓度没有超过相

应的阈值,但是引起操作者不适时,也应使用呼吸系统保护装置和抽风通风设备。

附录 D

热喷涂作业 灭火

(提示的附录)

D1 灭火器及喷水器

热喷涂作业必须根据现场易燃物质的性质及数量配置足够的灭火设备,如水池、沙箱、水龙带或手提灭火器。灭火设备应处于随时可用的状态。选用的灭火器见表 D1。

表 D1 灭火器性能及使用方法

种类	泡沫灭火器	二氧化碳灭火器	1211 灭火器	干粉灭火器	红卫九一二灭火器
药剂	碳酸氢钠发沫剂和硫酸铝溶液	液态二氧化碳	二氟氯-溴甲烷	小苏打或钾盐干粉	二氟二溴液体
用途	扑灭油类火灾	扑救贵重仪器设备,不能用于扑救钾、钠、镁、铝等物质火灾	扑救各种油类、精密仪器、高压电器设备	扑救石油产品、有机溶剂、电气设备、液化石油气、乙炔气瓶等火灾	扑救天然石油产品和其他易燃、易爆化工产品等火灾
注意事项	冬季防冻,定期更换	防喷嘴堵塞	防潮及日晒,半年检查一次,充装药剂	干燥、通风、防潮,半年称重一次	在高温下分解产生毒气,注意现场通风和呼吸道防护

金属覆盖层 孔隙率试验评述

GB/T 17720—1999

目 次

前言

ISO 前言

1 范围

2 引用标准

3 定义

4 原理

5 孔隙率试验的共同特点

6 试验试样

7 具体的孔隙率试验

7.1 茜素试验

7.2 葱醌试验

7.3 硫化镉试验

7.4 硫酸铜(Prece)试验

7.5 硫酸铜(Dupernell)试验

7.6 腐蚀膏试验(CORR)

7.7 电解显像试验

7.8 亚铁氰化物试验

7.9 试铁灵试验

7.10 铁试剂试验

7.11 硫华孔隙试验

7.12 热水试验

7.13 硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验

7.14 苏木试验

7.15 试镁灵试验

7.16 硝酸气氛试验

- 7.17 8-羟基喹啉试验
- 7.18 高锰酸盐试验
- 7.19 多硫化物试验
- 7.20 α -亚硝基- β -萘酚试验
- 7.21 盐雾试验[中性盐雾试验(NSS)、醋酸盐雾试验(AASS)、铜加速醋酸盐雾试验(CASS)]
- 7.22 二氧化硫试验
- 7.23 亚硫酸/二氧化硫气氛试验
- 7.24 硫氰酸盐试验
- 7.25 硫代乙酰胺试验(TAA)
- 7.26 表壳的乙酸试验
- 7.27 表壳的亚硫酸氢钠试验
- 附录 A(标准的附录) 孔隙率试验表
- 附录 B(提示的附录) 孔隙率试验的典型报告和评价
- 附录 C(提示的附录) 孔隙类型图示
- 附录 D(提示的附录) 金属和其他无机覆盖层不连续的分类
- 附录 E(提示的附录) 覆盖层孔隙率试验方法分类
- 附录 F(提示的附录) 根据基体材料和覆盖层名称检索试验名称的索引
- 附录 G(提示的附录) 参考文献

前 言

本标准等效采用 ISO 10308 :1995《金属覆盖层 孔隙率试验评述》。

本标准对 ISO 10308 :1995 作了如下修改：

——“7.20 孔隙率试验”及文中涉及到该方法的名称均改为“—亚硝基— β —萘酚试验”。

——附录 F 在编排上为了符合汉语习惯，采取了按基体材料中文名称和覆盖层中文名称的汉语拼音第一个字母顺序检索的方法，这与 ISO 10308 相比较是一非本质的差别。

——本标准删除了附录 F 中锌基体上的铜覆盖层项下的“葱醌试验”，增列了附录 F 中银基体上的钽、铂、金、铬覆盖层项下的“硫化镉试验”以及铝基体上铬覆盖层项下的“茜素试验”。

本标准的附录 A 是标准的附录，附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 和附录 G 均是提示的附录。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：武汉材料保护研究所。

本标准主要起草人：姜新华、朱鳌生、杨方明。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准化团体(ISO 成员团体)的全世界联合组织。制订国际标准的工作一般通过 ISO 各技术委员会进行。各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可参加此项工作。在国际电工标准化的各方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)密切合作。

技术委员会制定的国际标准草案,在 ISO 理事会采纳为国际标准之前,先送各成员团体认可,按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75%赞成才算通过。

国际标准 ISO 10308 由 ISO/TC 107 金属和其他无机覆盖层技术委员会 SC7 腐蚀试验分会制订。

附录 A 是标准的附录,附录 B 至附录 G 是提示的附录。

中华人民共和国国家标准

GB/T 17720—1999

eqvISO 10308 :1995

金属覆盖层 孔隙率试验评述

Metallic coatings—Review of porosity tests

1 范 围

本标准评述了已公布的揭示覆盖层中孔隙和不连续的方法,适用于铝、阳极氧化铝、黄铜、镉、铬、钴、铜、金、钨、铅、镍、镍-硼、镍-钴、镍-铁、镍-磷、钽、铂、釉瓷或搪瓷、铈、银、锡、锡-铅、锡-镍、锡-锌、锌等覆盖层以及铝、铍-铜、黄铜、铜、铁、Kovar (NiPeCo)合金、镁、镍、镍-硼、镍-磷、磷-青铜、银、钢、锡-镍和锌合金基体金属上的铬酸盐转化膜和磷酸盐转化膜(包括有关的有机膜)。

本标准中所述各类试验,是利用适当的试剂与覆盖层不连续处暴露的基体起作用而形成的可观察到的反应产物。

注

- 1 孔隙一般都垂直于覆盖层表面,也可能倾斜于覆盖层表面,它们往往呈圆形,也可能呈扭曲形(见附录C提示的附录)。
- 2 孔隙尺寸各不相同,从亚微观,即在普通显微镜下不可见,到微观,即放大10倍到1000倍可见,到宏观,即肉眼可见。
- 3 孔隙可以用覆盖层表面的色斑来明确显示。
- 4 覆盖层中的孔隙并非总是有害的,例如,微裂纹铬及微孔铬要求裂纹或小孔。
- 5 孔隙率试验的结果以每平方厘米表面的孔隙数来表示,它与试验中所用的具体试验方法和检查中所用的放大倍数有关,是一相对值。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有的标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 3138—1995 金属镀覆和化学处理与有关过程术语(neq ISO 2079 :1981 及 ISO 2080 :1981)

- GB/T 6461—1986 金属覆盖层 对底材为阴极的覆盖层 腐蚀试验后的电镀试样的评级(eqv ISO 4540 :1980)
- GB/T 6465—1986 金属和其他非有机覆盖层 腐蚀膏腐蚀试验(CORR 试验)(eqv ISO 4541 :1978)
- GB/T 8752—1988 铝及铝合金阳极氧化 薄阳极氧化膜不连续性的检验 硫酸铜试验(idt ISO 2085 :1986)
- GB/T 9789—1988 金属和其他非有机覆盖层 通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀试验(eqv ISO 6988 :1985)
- GB/T 9797—1997 金属覆盖层 镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电沉积层(eqv ISO 1456 :1988)
- GB/T 10125—1997 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验(eqv ISO 9227 :1990)
- GB/T 11379—1989 金属覆盖层 工程用铬电镀层(neq ISO 6158 :1984)
- GB/T 12305.2—1990 金属覆盖层 金和金合金电镀层的试验方法 第二部分 环境试验(eqv ISO 4524 - 2 :1985)
- GB/T 12305.3—1990 金属覆盖层 金和金合金电镀层的试验方法 第三部分 孔隙率的电解显像试验(eqv ISO 4524 - 3 :1985)
- GB/T 12332—1990 金属覆盖层 工程用镍电镀层(eqv ISO 4526 :1985)
- GB/T 12600—1990 金属覆盖层 塑料上铜 + 镍 + 铬电镀层(eqv ISO 4525 :1985)
- GB/T 17721—1999 金属覆盖层 孔隙率试验 铁试剂试验(eqv ISO 10309 :1994)
- ISO 3160.2—1992 表壳和附件 金合金覆盖层 第二部分 细度、厚度和耐蚀性的测定
- ISO 4527—1987 自催化镍 - 磷镀层 技术要求和试验方法
- ISO 4538—1978 金属覆盖层 硫代乙酰胺腐蚀试验(TAA 试验)

3 定 义

本标准采用 GB/T 3138 及下列定义。

不连续 discontinuities

裂纹、微孔、麻点、擦伤或暴露出不同底金属的覆盖层表面的其他开口。关于覆盖层的不连续详见附录 D(提示的附录)和附录 G(提示的附录)中参考文献 [1]。

4 原 理

孔隙率试验结果以化学反应最终产物来表示,其中一些出现于原处,另一些则出现

于纸上或胶状敷层中。观察按照试验方法和由需方确定的试验项目表示。可目测或采用 10 倍显微镜观察,还可采用放大照片或显微放大照片的方法进行观察,参见附录 G 中参考文献 1][2][3][5]和[6]也可参见附录 A(标准的附录)孔隙率试验表和附录 D 金属和其他附录 D 金属和其他无机覆盖层不连续的分类)。

5 孔隙率试验的共同特点

孔隙率试验与特别涉及试验时间和腐蚀试验和老化试验不同。它基本是短暂试验。良好的孔隙率试验过程必须对被孔隙暴露的底金属进行清洁、去极化和活化,并且浸蚀它,使其产生的腐蚀产物足以将孔隙填充而达到覆盖层表面。在理想情况下,这种腐蚀作用不应与覆盖层表面起反应。对反应时间必须加以限制,特别是对薄覆盖层,因为,腐蚀作用会向各个方向浸蚀基体,这样就会使覆盖层底部发生浸蚀,以致得到假的观察结果。当腐蚀产物溶解于试剂中时,可用沉淀指示剂形成反应物(见附录 B 提示的附录)孔隙率试验方法分类)。

6 试验试样

孔隙率试验一般都是破坏性的,用于评价基体涂(镀)覆加工的质量。因此,一般不允许有单独的试验试样。

7 具体的孔隙率试验

7.1 茜素试验

7.1.1 范围

适用于铝基体上的铬(包括 Cu/Ni/Cr 和 Ni/Ni/Cr)、钴、铜、镍、镍-硼、镍-钴、镍-铁和镍-磷层。

7.1.2 方法概要

在规定条件下用氢氧化钠、磺酸茜素钠、冰醋酸处理试样,生成的红色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序详见 ISO 4527,也见附录 G 中参考文献 9][31]和[37]。

7.2 葱醌试验

7.2.1 范围

适用于铝、镁或锌合金基体上的铬(包括 Ni/Ni/Cr)、钴、镍、镍-硼、镍-钴、镍-铁和镍-磷层。

7.2.2 方法概要

在规定条件下用氢氧化钠和 1-氨基蒽醌-2-羧酸钾处理试样,生成的红色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 [13]。

7.3 硫化镉试验

7.3.1 范围

适用于镀铜、黄铜、铜、磷青铜和银基体上的金属铬(包括 Ni/Ni/Cr)、金、钯、铂和铱层。

7.3.2 方法概要

将滤纸在氯化镉溶液中浸湿,然后用硫化钠处理,在滤纸上沉淀出硫化镉。试验程序详见 GB/T 12305.3。

7.4 硫酸铜(Preece)试验

7.4.1 范围

A 种 适用于铁、钢或铁基合金基体上的镉和锌层。

B 种 适用于铝合金基体上厚度小于 $5\mu\text{m}$ 的薄阳极氧化膜。

7.4.2 方法概要

将试样浸于硫酸铜溶液,铝合金和铁合金基体分别浸于不同成分的溶液。铜的浅红色痕迹或斑点显示铁基体上覆盖的孔隙,黑色痕迹或斑点显示铝合金基体上覆盖层的孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 [38] 和 GB/T 8752。

7.5 硫酸铜(Dupernell)试验

7.5.1 范围

适用于铝、铁、钢或锌合金基体上的铜/镍层与镍/镍层上的铬层和微裂纹铬层或微孔铬层。

7.5.2 方法概要

将试样作为酸性镀铜液的阴极,铜只沉积于暴露的基体金属上或底层上,铬保持钝态。试验程序详见 GB/T 9797、GB/T 12600、GB/T 11379 以及附录 G 中参考文献 [40] 和 [41]。

7.6 腐蚀膏试验(CORR)

7.6.1 范围

适用于铝合金、塑料、钢和铁合金或锌合金基体上的铜/镍层或镍/镍层上的铬层和微裂纹铬层或微孔铬层。

7.6.2 方法概要

试样涂覆腐蚀性盐膏,然后干燥。将被涂覆的试样在高相对湿度条件下暴露规定时

间。试验程序详见 GB/T 6465 及附录 G 中参考文献 26 和 51]

7.7 电解显像试验

7.7.1 范围

A 种 丙烯酰胺电解显像法(见 7.7.2 的“注意”)适用于银或镍层上的金层以及铜基体上的镍层。

B 种 胶体电解显像法适用于铜上的金、钴、镍、钯层以及镍上的金、铜、钴、钯层和银基体上的金层。

C 种 纸电解显像法适用的指示剂—覆盖层/基体组合见表 1 ,试样应具有平的表面或近于平的表面。

指示剂	覆盖层/基体
硫化铜	铍铜、黄铜、铜、磷青铜和银基体上的铬、金、钯、铂和铱层
丁二酮肟	黄铜、铍铜、铜、磷青铜、镍、镍-硼和镍-磷基体上的金、钯、铂、铱和银层
红氨酸	铍铜、黄铜、铜和磷青铜基体上的铬、金、钯、铂和铱层
环己二酮二肟	镍、镍-硼、镍-铁、镍-磷和锡-镍基体上的金、钯、铂和铱层
亚铁氰化钾	黄铜、铍铜、铜和磷青铜基体上的铬、金、钯、铂和铱层
铁氰化钾	黄铜、银和钢基体上的铜、镍、锡和锌层
试镁灵	镁基体上的铬、钴、铜、镍、镍-硼、镍-钴、镍-铁和镍-磷层

7.7.2 方法概要

A 种 丙烯酰胺电解显像法

将含有硬化剂和指示剂的丙烯酰胺溶液在接近于胶化时倾于试样上,在盛氯化物溶液的电解池中以试样作阳极,进行电解,试样上的色痕或斑点显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 7]

注意:已鉴定丙烯酰胺为中枢神经致毒物质和致癌物质,应慎用。

B 种 胶体电解显像法

将透明的明胶、导电盐和指示剂的混合物置于电解池中,以金或铂作阴极,试样作阳极。允许混合胶液随电解而固化。试样上的色痕或色斑显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 52]

C 种 纸电解显像法

试样夹在浸渍电解液的纸和浸渍指示剂的纸之间作阳极,并用两个阴极盖(非活性材料,例如金或不锈钢)夹住,按规定的电流(一般为 $0.15 \sim 1.55 \text{mA/cm}^2$)经一定的时间

(一般为 10~30s)通电。暴露之后,用指示剂润湿试纸,然后使之干燥。

可采用各种商品试纸。试验程序详见 GB/T 12305.3 及附录 G 中参考文献 [15], [18][35][36]和 [42]。

7.8 亚铁氰化物试验

7.8.1 范围

适用于铜基上的铬、钴、金、镍、镍-硼、镍-铁、镍-磷、钯、铂和铱层。

7.8.2 方法概要

在规定条件下用冰醋酸、亚铁氰化钾处理试样,试样上的棕色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序详见 ISO 4527 及附录 G 中参考文献 [12]和 [37]。

7.9 试铁灵试验

7.9.1 范围

适用于钢铁基体上的铝、黄铜、镉、铬、钴、铟、铅、镍、镍-硼、镍-磷、搪瓷、有机膜、银、锡、锡-铅、锡-镍、锡-锌和锌层。

7.9.2 方法概要

在规定条件下用酸和 0.1% 试铁灵(8-羟基喹啉-7-碘-5-磺酸)溶液处理试样,试样上的红色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 [4]。

7.10 铁试剂试验

7.10.1 范围

适用于在试验过程中不与铁氰化物和氯离子发生明显作用,并对铁或钢基体呈阴极性的金属覆盖层(例如黄铜、铬、钴、铜、金、铟、铅、镍、镍-硼、镍-磷、银、锡、锡-铅和锡-镍层)以及有机膜和搪瓷。

7.10.2 方法概要

将用氯化钠电解液润湿的、并经氯化钠凝胶处理的纸带与试样表面紧密地接触一定时间,然后,用铁氰化物指示剂溶液适当润湿纸带,纸带上的蓝色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序见 GB/T 12332、GB/T 17721、ISO 4527 及附录 G 中参考文献 [29][35][36], [39]和 [43]。

7.11 硫华孔隙试验

7.11.1 范围

主要适用于铜、铜合金或银基体上的金和镍层。也适用于在还原硫气氛中不明显变色的其他覆盖层。

7.11.2 方法概要

将试样悬挂于容器中硫华的上方,在这封闭系统中经历规定的时间。悬挂架和容器均由非活性材料制成,容器的湿度可控制,温度可升至 50℃。试样上的痕迹、斑点或退色显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 [44]。

7.12 热水试验

7.12.1 范围

适用于对铁基体呈阴极性的金属覆盖层(例如铁、可伐(Ni-Fe-Co)合金或钢基体上的黄铜、铜、金、钨、镍、镍-硼、镍-磷、锡、锡-铅和锡-镍层)以及钢基体上的釉瓷、搪瓷和有机膜。

7.12.2 方法概要

在室温下置试样于盛满中性充气水的玻璃容器中,加热容器,让水在 15~20min 内沸腾,并继续沸腾 30min,取出试样干燥后,黑色痕迹或斑点以及红锈显示孔隙。试验程序详见 ISO 4527 以及附录 G 中参考文献 [37] 和 [43]。

7.13 硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验

7.13.1 范围

A 种 适用于镀铜、黄铜、铜、磷青铜和银基体上厚度小于 $5\mu\text{m}$ 的金、钯或铑层。

B 种 适用于镀铜、黄铜、铜、镍、镍-硼、镍-磷、磷青铜或银基体上的厚度大于 $5\mu\text{m}$ 的金、钯、铑、锡、锡-铅或锡-镍层。

7.13.2 方法概要

A 种 将试样悬挂于盛有新生成硫化氢气体的容器中,经过规定时间,一般为 24h,试样表面上的色斑显示孔隙。挂具和容器均由非活性材料制成。试验程序详见附录 G 中参考文献 [27]。

B 种 将试样悬挂于盛有新生成二氧化硫气体的容器中,经过规定时间,一般为 24h,紧接着挂在新生成的硫化氢气体的容器中,再经过规定时间,一般为 24h。表面上的色斑显示孔隙,挂具和容器均由非活性材料制成。试验程序详见附录 G 中参考文献 [17]。

7.14 苏木试验

7.14.1 范围

适用于铝基体上的黄铜层或黄铜和铜基体上的银层。

7.14.2 方法概要

将用苏木精处理过的纸带浸于水中,然后使纸带紧密与试样表面接触,经过规定时间,检查纸带,出现的蓝色痕迹或斑点显示孔隙。试验方法详见附录 G 中参考文献 [8] 和

[11]

7.15 试镁灵试验

7.15.1 范围

适用于镁基体上的铬、钴、铜、镍、镍 - 硼、镍 - 钴、镍 - 铁和镍 - 磷层。

7.15.2 方法概要

用氢氧化钠处理试样,将滤纸浸于 0.01% 对 - 硝基苯 - 偶氮 - 间苯二酚的乙醇溶液中以制备试镁灵试纸。将试纸干燥并置于已处理的试样的表面。红色背景上出现的蓝色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 [15]

7.16 硝酸气氛试验

7.16.1 范围

适用于铍铜、黄铜、铜、镍、镍 - 硼、镍 - 磷、磷青铜和锡 - 镍基体上的金层。

7.16.2 方法概要

将浓硝酸置于非活性材料制成的容器中,盖上容器,在规定的环境中放置 0.5h,以形成稳定的酸气氛。

将试样悬挂于此密闭系统的气氛中,经过规定的时间,铜合金基体为 1h,镍基体为 2h,然后烘干试样,以固定反应产物。反应产物一般均突起于表面,每一反应产物的痕迹或斑点均显示出一处覆盖层中的孔隙。试验程序详见 GB/T 12305,2 及附录 G 中参考文献 [45]

7.17 8 - 羟基喹啉试验

7.17.1 范围

适用于铝、镁和锌基体上的铬、钴、铜、镍、镍 - 硼、镍 - 钴、镍 - 铁和镍 - 磷层。

7.17.2 方法概要

用氢氧化钠处理试样,将滤纸浸于 5% 的 8 - 羟基喹的乙醇溶液中以制备 8 - 羟基喹啉试纸。将试纸干燥并置于已处理的试样的表面,色痕或斑点显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 [10] 和 [14]

7.18 高锰酸盐试验

7.18.1 范围

适用于铁、钢或铁基合金基体上的铝、镉和锌层。

7.18.2 方法

将试样浸于稀高锰酸钾溶液中,出现的二氧化锰的黑色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 [8]

7.19 多硫化物试验

7.19.1 范围

适用于镀铜、黄铜、铜和磷青铜基体上的锡、锡 - 镍和锡 - 锌金属覆盖层。

7.19.2 方法概要

用溶剂清洗试样,然后浸于多硫化钠溶液中,试样上出现的黑色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 46]。

7.20 α - 亚硝基 - β - 萘酚试验

7.20.1 范围

适用于对铁、钢或铁基合金基体呈阴极性的金属覆盖层,如黄铜、铬、铜、金、镍、镍 - 硼、镍 - 磷、锡、锡 - 镍层及其合金层。

7.20.2 方法概要

将用 α - 亚硝基 - β - 萘酚处理过的纸带浸于水中或浸于能加速反应的 5% 的氯化钠溶液中,然后将纸带与试样表面紧密接触,经过规定的时间,检查纸带,其上的绿色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 8]。

7.21 盐雾试验[中性盐雾试验(NSS)、醋酸盐雾试验(AASS)、铜加速醋酸盐雾试验(CASS)]

7.21.1 范围

适用于在试验过程中不与氯离子发生明显作用,并对铁、钢或铁基合金基体呈阴极性的金属覆盖层,例如黄铜、铬、钴、铜、金、铅、镍、镍 - 硼、镍 - 磷、锡、锡 - 铜和锡 - 镍层,也适用于铝、镁、锌基体上的铜/镍层上的铬层和镍/镍层上的铬层。

7.21.2 方法概要

将试样放于箱内,并经 5% 氯化钠溶液的喷雾。铁、钢或铁基合金基体上的红锈、黑色痕迹或斑点以及铝、镁或锌合金基体上的覆盖层中的气泡、白色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序详见 GB/T 10125 及附录 G 中参考文献 32] [33] [47] 和 [48]。

7.22 二氧化硫试验

7.22.1 范围

A 种 适用于铜、铜合金和镍基体上的金层。

B 种 适用于银基体上的金层。

C 种 适用于铜、铜合金和钢基体上的锡、锡 - 铅和锡 - 镍层。

7.22.2 方法概要

将试样用挂具悬挂于新生成的二氧化硫气氛的容器中,经过规定的时间,通常为

24h。挂具和容器均由非活性材料制成。作为腐蚀气氛的二氧化硫的浓度按 A、B、C 三类(覆盖层与基体组合)进行选择。试样表面上的色斑显示孔隙。试验程序详见 GB/T 12305.2 和 GB/T 9798 及附录 G 中的参考文献 28 [132] [135] [149] 和 150]

7.23 亚硫酸/二氧化硫气氛试验

7.23.1 范围

适用于铍-铜、黄铜、铜、镍、镍-硼、镍-磷和磷-青铜基体上的金和钯层。

7.23.2 方法概要

将试样用挂具悬挂于亚硫酸/二氧化硫气氛的容器中,经过规定时间,一般为 24h。试样表面上的色斑显示孔隙。挂具和容器由非活性材料制成。试验程序详见附录 G 中参考文献 53]

7.24 硫氰酸盐试验

7.24.1 范围

适用于在试验过程中不与硫氰酸盐和氯离子发生明显作用,并对铁或钢合金基体呈阴极性的金属覆盖层,例如铬、铜、镍、镍-硼、镍-磷、锡、锡-镍及其合金层。

7.24.2 方法概要

将用氯化钠电解液润湿的、并经氯化钠凝胶处理的纸带与试样表面紧密地接触于规定的时间。然后,用硫氰酸盐指示剂溶液适用润湿纸带,红色痕迹或斑点显示孔隙。试验程序详见附录 G 中参考文献 8]

7.25 硫代乙酰胺试验(TAA)

7.25.1 范围

适用于铜、铜合金和银基体上的金、镍或锡层,也适用于黄铜、铜或银基体上的有机覆盖层。

7.25.2 方法概要

将试样悬挂于饱和乙酸钠溶液来控制湿度(75% RH)的盛硫代乙酰胺晶体的密闭容器中,在 25℃经历规定的时间。挂具和容器均用非活性材料制成。痕迹、斑点或退色显示孔隙。试验程序详见 ISO 4538 及附录 G 中参考 16]

7.26 表壳的乙酸试验

7.26.1 范围

适用于含镍或不含镍的铜合金和锌基合金压铸件上的金层。

7.26.2 方法概要

将试样悬挂于充满乙酸气氛的容器中,在(23 ± 2)℃恒湿 24h。挂具及容器均用非活

性材料制成。试验程序详见 ISO 3160.2。

7.27 表壳的亚硫酸氢钠试验

7.27.1 范围

适用于铁合金上的金层。

7.27.2 方法概要

将试样悬挂于充满亚硫酸氢钠气氛的容器中,在 (23 ± 2) °C恒温 24h。挂具和容器均用非活性材料制成。试验方法详见 ISO 3160.2。

附录 A 孔隙率试验表 (标准的附录)

表 A1

覆盖层	基体或底层						
	铝合金	铜合金				铁合金	
		镍-铜	黄铜	铜	磷-青铜	铸铁和钢	可伐
铝	—	—	—	—	—	9,18	9
阳极氧化铝	4B	—	—	—	—	—	—
黄铜	14	—	—	—	—	9,10,12 20,21	9,10,12
镉			7C6			4A,7C6,9,18	4A,9
铬酸盐转化膜	21				11		
铬	1,2,5,6,17	3,7C1,7C3,7C5	3,7C1,7C3,7C5	3,7C1,7C3,7C5,8	3,7C1,7C3,7C5	5,6,9,10,12,20,21,24	5,6,9,10,12
双层镍+铬	1,2,5,6,17,21	3,7C5	3,7C5	3,7C5	3,7C5	5,6,9,10,20,21	5,6,9,10
铜+镍+铬	1,2,5,6,17,21	3,7C5	3,7C5	3,7C5	3,7C5	5,6,9,10,20,21	5,6,9,10
钴	1,2,17			8,7B		9,10,12,21	9,10,12
铜	1,17	—	—	—	—	10,12,20,21,24	10,12

覆盖层	基体或底层						
	铝合金	铜合金				铁合金	
		铍-铜	黄铜	铜	磷-青铜	铸铁和钢	可伐
金	—	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5,11, 13A,13B, 16,22A, 23,25,26	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5,11, 13A,13B, 16,22A, 23,25,26	3,7B,7C1, 7C2,7C3, 7C5,8,11, 13A,13B, 16,22A, 23,24,25, 26	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5,11, 13A,13B, 16,22A, 23,25,26	10,12,20, 21,27	10,12
铟	—	—	—	—	—	9,10,12	9,10,12
铅	—	—	—	—	—	9,10,12, 21,22	9,10,12
镍	1,2,17	11,25	7C6,11,25	1,7A,7B, 10,11,25	11,25	1,7C6,9, 10,12,20, 21,24	9,10,12
镍-硼	1,2,17	11,25	11,25	8,11,25	11,25	9,10,12, 20,21,24	9,10,12
镍-钴	1,2,17	11	11	11	11	—	—
镍-铁	1,2,17	11	11	11	11	—	—
镍-磷	1,2,17	11,25	11,25	8,11,25	11,25	9,10,12, 20,21,24	9,10,12
钯	—	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5,13A, 13B,23	3,7A, 7C1,7C2, 7C3,7C5, 13A,13B, 23	3,7B,7C1, 7C2,7C3, 7C5,8, 13A,13B, 23	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5,13A, 13B,23	—	—
磷酸盐转化膜	—	—	—	—	—	—	—
铂	—	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5	—	—
铯	—	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5,13A, 13B	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5,13A, 13B	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5,8, 13A,13B	3,7C1, 7C2,7C3, 7C5,13A, 13B	—	—
银	—	7C2	7C2,14	7C2,14	7C2	9,10	9,10

覆盖层	基体或底层						
	铝合金	铜合金				铁合金	
		铍-铜	黄铜	铜	磷-青铜	铸铁和钢	可伐
锡	—	19, 22C, 25	7C6, 19, 22C, 25	13B, 19, 22C, 25	19, 22C, 25	7C6, 9, 10, 12, 20, 21, 22C, 24	9, 10, 12
锡-铅	—	22C	22C	13B, 22C	22C	9, 10, 12, 20, 21, 22C, 24	9, 10, 12
锡-镍	—	19, 22C, 25	19, 22C, 25	13B, 19, 22C, 25	19, 22C, 25	9, 10, 12, 21, 22C	9, 10, 12
锡-锌	—	19	19	19	19	9	9
锌	—	—	7C6	—	—	4A, 7C6, 9, 18	4A, 9
釉瓷和搪瓷	—	—	—	—	—	9, 10, 12	9, 10, 12
有机膜	4	11, 25	11, 25	11, 25	11, 25	9, 10, 12	9, 10, 12

覆盖层	基体或底层						
	镁合金	镍合金			银	锡-镍	锌合金
		镍	镍-硼	镍-磷			
铝	—	—	—	—	—	—	—
阳极氧化铝	—	—	—	—	—	—	—
黄铜	—	—	—	—	—	—	—
铜	—	—	—	—	7C6	—	—
铬酸盐转化膜	21	—	—	—	—	—	21
铬	2, 7C7, 15, 17, 21	5	—	—	3, 7C1,	—	2, 5, 6, 17, 21
双层镍+铬	2, 7C7, 15, 17, 21	—	—	—	—	—	2, 5, 6, 17, 21
铜+镍+铬	2, 7C7, 15, 17, 21	—	—	—	—	—	2, 5, 6, 17, 21
钴	2, 7C7, 15, 17, 21	—	—	—	—	—	2, 17, 21

第二十一篇 表面处理新标准

覆盖层	基体或底层						
	铝合金	铜合金				铁合金	
		铍-铜	黄铜	铜	磷-青铜	铸铁和钢	可伐
铜	7C7 ,15 ,17	7B	—	—	—	—	17
金	—	1 ,7A ,7B , 7C2 ,7C4 , 13B ,16 , 22A ,23	7C2 ,7C4 , 16 ,23	7C2 ,7C4 , 16 ,23	1 ,3 ,7A , 7B ,7C1 , 11 ,13A , 13B ,22B , 25	7C4 ,16 ,23	26
铟	—	—	—	—	—	—	—
铅	—	—	—	—	—	—	—
镍	2 ,7C7 ,15 , 17	—	—	—	7C6 ,11 ,25	—	2 ,17 ,21
镍-硼	2 ,7C7 ,15 , 17	—	—	—	11 ,25	—	2 ,17 ,21
镍-钴	2 ,7C7 ,15 , 17	—	—	—	—	—	2 ,17 ,21
镍-铁	2 ,7C7 ,15 , 17	—	—	—	11	—	2 ,17 ,21
镍-磷	2 ,7C7 ,15 , 17	—	—	—	11 ,25	—	2 ,17
钯	—	7B ,7C2 , 7C4 ,13B , 23	7C2 ,7C4 , 13B ,23	7C2 ,7C4 , 13B ,23	3 ,7C1 , 13A ,13B	7C4 ,23	—
磷酸盐转化膜	—	—	—	—	—	—	—
铂	—	7C2 ,7C4	7C2 ,7C4	7C2 ,7C4	3 ,7C1	7C4	—
铯	—	7C2 ,7C4 , 13B	7C2 ,7C4 , 13B	7C2 ,7C4 , 13B	3 , 7C1 , 13A ,13B	7C4	—
银	—	7C2	7C2	7C2	—	—	—
锡	—	—	—	—	7C6 ,13B , 25	—	—
锡-铅	—	—	—	—	13B	—	—
锡-镍	—	—	—	—	13B ,25	—	—
锡-锌	—	—	—	—	—	—	—

覆盖层	基 体 或 底 层						
	铝合金	铜合金				铁合金	
		铍 - 铜	黄铜	铜	磷 - 青铜	铸铁和钢	可伐
锌	—	—	—	—	7C6	—	—
釉瓷和搪瓷	—	—	—	—	—	—	—
有机膜	—	—	—	—	25	—	—

注:表中数字是指第 7 章下的条,数字后面的字母是指种类。

附 录 B

孔隙率试验的典型报告和评价 (提示的附录)

B1 报告

孔隙率试验结果一般以下列方案之一报告。

B1.1 方案 1

有效面积内的孔隙数量和大小,换算为孔隙密度,每 100mm^2 的缺陷数。

B1.2 方案 2

被孔隙覆盖的累计面积的百分比。

B1.3 方案 3

有效表面上最大痕迹或斑点的面积,以 mm^2 表示。

B2 评价

B2.1 范围

孔隙率试验对暴露于腐蚀环境中的覆盖层的预期性能提供一些信息。如果确知某一正确沉积的具有规定厚度的覆盖层是耐蚀的,就可将孔隙率试验作为控制这一工艺过程的手段。覆盖层多孔可能由以下一个或多个原因引起:基体加工,基体前处理,电镀液,镀覆工艺。

B2.2 步骤

按方案 1 根据产品技术规范或产品图纸规定,在放大 10 倍的情况下,计算覆盖层有效面积上的孔隙个数。

按方案 2 将结果与 GB/T 6461 规定的试板对照或与需方提供的标准样板对照。

按方案 3 扫描最大缺陷。

B2.3 评判标准(通过—通不过)

通过一通不过的评判标准是要求孔隙试验的技术规范的专有条款。其原因在于具体方法的灵敏度彼此不同,也因不同金属组合而异,因此,没有一个简单的评判标准。另外,覆盖层的各种产品本身的孔隙合格标准也有不同。

以下列举几个常用于评判通不过的标准实例:

- 1) 孔隙数大于 50 个/100mm² 或孔隙累计面积大于 1%。
- 2) 任一痕迹、斑点或裂纹的全部面积大于 2.5mm²。

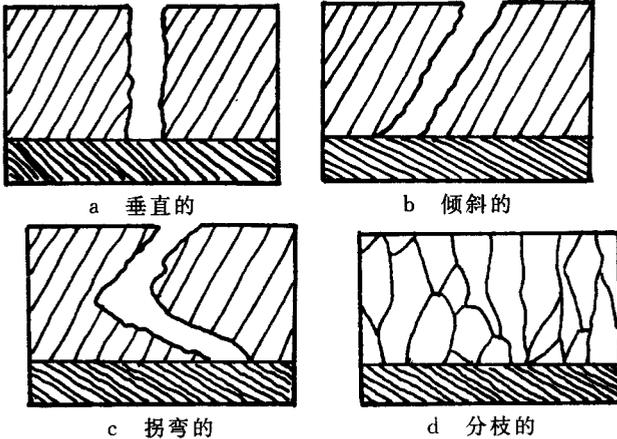
B3 准确度和偏差

孔隙率试验用于表征覆盖层保护作用或覆盖的完整性。基体、工艺、搬运、包装等因素都会影响测定的准确度。因此,只有在涂(镀)覆、搬运和包装过程处于受控状态的情况下,这些试验才可作为定性指南。

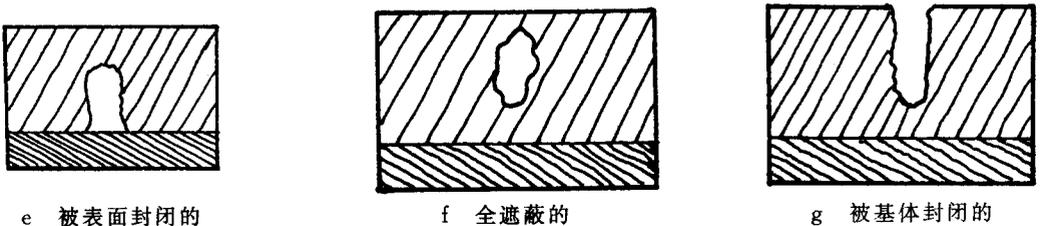
附录 C
孔隙类型图示
(提示的附录)

孔隙的各种类型见图 C1,也可参见附录 G 中参考文献 8 1。

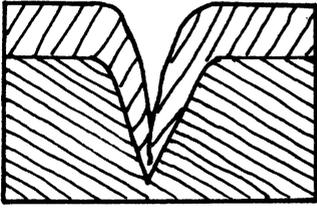
贯透孔



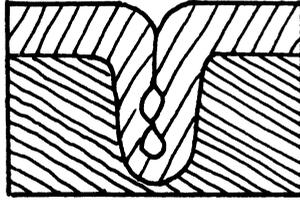
遮蔽孔



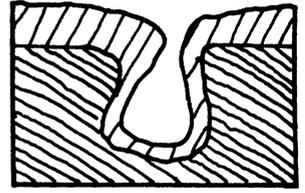
基体金属缺陷产生的孔或坑



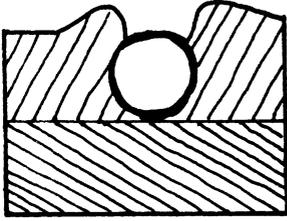
h 基体金属孔隙



i U型槽

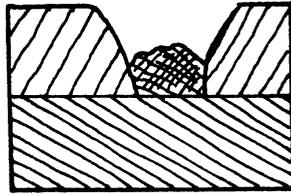


j V型槽

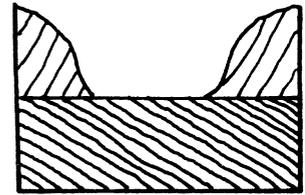


k 油产生的坑

由于局部屏蔽产生的孔或坑



l 悬浮物产生的坑



m 氢气孔

说明 a~d:由覆盖层的固有特性所致。e~g:由遮蔽作用所致。h~j:由基体金属的微观几何形状所致。k~m:由镀液氢气泡及外来颗粒或基体金属表面的残余污物所致。

图 C1 电镀层孔隙类型和起因

附录 D

金属和其他无机覆盖层不连续的分类

(提示的附录)

D1 按不连续的类型和部位分类：

a) 孔隙从基体延伸到涂层金属表面

- 1) 与覆盖层表面垂直的孔隙；
- 2) 与覆盖层表面倾斜的孔隙；
- 3) 扭曲孔隙。

b) 遮蔽孔

- 1) 从基体金属表面延伸的孔；
- 2) 既没到达基体金属也没到达覆盖层表面的内孔。

c) 擦伤或裂纹

- 1) 从基体金属表面延伸到覆盖层表面的擦伤和裂纹；

2)未到达基体金属的擦伤和裂纹。

D2 按不连续的大小分类

- a)宏观的(肉眼可见的);
- b)微观的(在显微镜下或用10倍放大率观察);
- c)亚微观的(在普通显微镜下不可见,其出现与覆盖层结构有关)。

D3 按孔隙成因分类

- a)沉积条件的影响(形成遮蔽孔或延伸到基体金属的孔隙);
- b)镀覆表面显微几何形状的影响;
- c)夹入覆盖层的来自镀槽中氢气泡和小固体粒子的影响;
- d)金属表面未除去的污物(灰尘、油脂)的影响。

附录 E

覆盖层孔隙率试验方法分类

(提示的附录)

E1 化学法

a)浸渍试验

1)铁试剂试验 2)酸性硫酸铜溶液试验 3)硫酸镉试验 4)过氧化氢试验 5)氯化钠/过氧化氢溶液试验 6)热蒸馏水(95℃)试验 7)多硫化钠试验 8)沸硝酸试验 9)酸溶液试验 10)有机指示剂试验。

b)溶液铺展试验

1)铁试剂试验。

c)滤纸试验

1)铁试剂试验 2)有机指示剂试验。

d)液雾试验

1)中性盐雾试验 2)醋酸盐雾试验。

e)气体气氛试验

1)NH₃、SO₂、H₂S、HNO₃、湿 S

E2 电化学法

a)阳极处理

1)铁试剂试验。

b)电解显像试验

1)照相纸试验 2)石膏压痕试验 3)胶状介质试验 4)分析测定。

E3 物理法

- a)光学法；
- b)透气性法；
- c)超声法；
- d)放射自显影术和同位素法；
- e)高电压或高频法。

附录 F

根据基体材料和覆盖层名称检索试验名称的索引 (提示的附录)

按汉语拼音检索

G

钢基体

铜覆盖层

- 高锰酸盐试验 7.18
- 硫酸铜(Preece)试验 7.4A
- 试铁灵试验 7.9
- 铁氰化钾纸电解显像试验 7.7C6

铬覆盖层

- α -亚硝基- β -萘酚试验 7.20
- 硫氰酸盐试验 7.24
- 试铁灵试验 7.9
- 铁试剂试验 7.10
- 盐雾试验(NSS,ASS,CASS) 7.21

钴覆盖层

- 试铁灵试验 7.9
- 铁试剂试验 7.10
- 盐雾试验(NSS,ASS,CASS) 7.21

黄铜覆盖层

—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21
金覆盖层	
—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——热水试验	7.12
——铁试剂试验	7.10
——亚硫酸氢盐(表壳)试验	7.27
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21
铝覆盖层	
——高锰酸盐试验	7.18
——试铁灵试验	7.9
镍覆盖层	
—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21
镍-磷覆盖层	
—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21
镍-硼覆盖层	
—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20

——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铅覆盖层	
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
双层镍 + 铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Dupernell)试验	7.5
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
双层镍 + 微孔铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Duperll)试验	7.5
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
双层镍 + 微裂纹铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Dupernell)试验	7.5
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
搪瓷覆盖层	
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
铜覆盖层	
—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21

铜 + 镍 + 铬覆盖层	
——腐蚀膏试验 (CORR)	7.6
——硫酸铜 (Dupernell) 试验	7.5
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铜 + 镍 + 微孔铬覆盖层	
——腐蚀膏试验 (CORR)	7.6
——硫酸铜 (Dupernell) 试验	7.5
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铜 + 镍 + 微裂纹铬覆盖层	
——腐蚀膏试验 (CORR)	7.6
——硫酸铜 (Dupernell) 试验	7.5
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CASS)	7.21
锡覆盖层	
—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——二氧化硫试验	7.22C
——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CASS)	7.21
锡 - 镍覆盖层	
—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——二氧化硫试验	7.22C
——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CASS)	7.21
锡 - 铜覆盖层	
——二氧化硫试验	7.22C

——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
锡 - 锌覆盖层	
试铁灵试验	7.9
锌覆盖层	
——高锰酸盐试验	7.18
——硫酸铜(Preece)试验	7.4A
——试铁灵试验	7.9
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
钢覆盖层	
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
银覆盖层	
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
有机膜覆盖层	
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10

H

黄铜基体

钯覆盖层

——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13

——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
铂覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
镉覆盖层	
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
铬覆盖层	
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
金覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——二氧化硫试验	7.22A
——一红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
——硝酸气氛试验	7.16
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
——乙酸(表壳)试验	7.26
铱覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3

——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
镍覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
镍 - 钴覆盖层	
——硫华试验	7.11
镍 - 磷覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
镍 - 硼覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
镍 - 铁覆盖层	
——硫华试验	7.11
双层镍 + 铬覆盖层	
——硫化镉试验	7.3
锡覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
——二氧化硫试验	7.22C
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
锡 - 镍覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
——二氧化硫试验	7.22C
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
锡 - 铅覆盖层	
——二氧化硫试验	7.22C

锡 - 锌覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
锌覆盖层	
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
银覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——苏木试验	7.14
机膜覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
K	
可伐基体	
黄铜覆盖层	
——热水试验	7.12
金覆盖层	
——热水试验	7.12
镍覆盖层	
——热水试验	7.12
镍 - 磷覆盖层	
——热水试验	7.12
镍 - 硼覆盖层	
——热水试验	7.12
铜覆盖层	
——热水试验	7.12
锡覆盖层	
——热水试验	7.12
锡 - 镍覆盖层	
——热水试验	7.12
锡 - 铅覆盖层	
——热水试验	7.12

钢覆盖层

- 热水试验 7.12

L

磷青铜基体

钯覆盖层

- 丁二酮肟纸电解显像试验 7.7C2
 ——红氨酸纸电解显像试验 7.7C3
 ——硫化镉试验 7.3
 ——硫化镉纸电解显像试验 7.7C1
 ——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验 7.13
 ——亚硫酸/二氧化硫气氛试验 7.23
 ——亚铁氰化钾纸电解显像试验 7.7C5

铂覆盖层

- 丁二酮肟纸电解显像试验 7.7C2
 ——红氨酸纸电解显像试验 7.7C3
 ——硫化镉试验 7.3
 ——硫化镉纸电解显像试验 7.7C1
 ——亚铁氰化钾纸电解显像试验 7.7C5

铬覆盖层

- 红氨酸纸电解显像试验 7.7C3
 ——硫化镉试验 7.3
 ——硫化镉纸电解显像试验 7.7C1
 ——亚铁氰化钾纸电解显像试验 7.7C5

金覆盖层

- 丁二酮肟纸电解显像试验 7.7C2
 ——二氧化硫试验 7.22A
 ——红氨酸纸电解显像试验 7.7C3
 ——硫代乙酰胺试验(TAA) 7.25
 ——硫华试验 7.11
 ——硫化镉试验 7.3

——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
——硝酸气氛试验	7.16
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
——乙酸(表壳)试验	7.26
铈覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
镍覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
镍-钴覆盖层	
——硫华试验	7.11
镍-磷覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
镍-硼覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
镍-铁覆盖层	
——硫华试验	7.11
双层镍+铬覆盖层	
——硫化镉试验	7.3
锡覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
——二氧化硫试验	7.22C

——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡 - 镍覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
——二氧化硫试验	7.22C
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡 - 铅覆盖层	
——二氧化硫试验	7.22C
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡 - 锌覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
银覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——苏木试验	7.14
有机膜覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
铝基体	
铬覆盖层	
——8 - 羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
——茜素试验	7.1
钴覆盖层	
——8 - 羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
——茜素试验	7.1
黄铜覆盖层	
——苏木试验	7.14
镍覆盖层	
——8 - 羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2

——茜素试验	7.1
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
镍 - 钴覆盖层	
——8 - 羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
——茜素试验	7.1
镍 - 磷覆盖层	
——8 - 羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
——茜素试验	7.1
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
镍 - 硼覆盖层	
——8 - 羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
——茜素试验	7.1
镍 - 铁覆盖层	
——8 - 羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
——茜素试验	7.1
双层镍 + 铬覆盖层	
——葱醌试验	7.2
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Dupernell)试验	7.5
——茜素试验	7.1
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
双层镍 + 微孔铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Dupernell)试验	7.5
双层镍 + 微裂纹铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Dupernell)试验	7.5

铜覆盖层

- 8-羟基喹啉试验 7.17
- 茜素试验 7.1
- 盐雾试验(NSS,ASS,CASS) 7.21

铜+镍+铬覆盖层

- 腐蚀膏试验(CORR) 7.6
- 硫酸铜(Dupernell)试验 7.5
- 茜素试验 7.1
- 盐雾试验(NSS,ASS,CASS) 7.21

铜+镍+微孔铬覆盖层

- 腐蚀膏试验(CORR) 7.6
- 硫酸铜(Dupernell)试验 7.5

铜+镍+微裂纹铬覆盖层

- 腐蚀膏试验(CORR) 7.6
- 硫酸铜(Dupernell)试验 7.5

阳极氧化铝覆盖层

- 硫酸铜(Preece)试验 7.4B

M

镁基体

铬覆盖层

- 8-羟基喹啉试验 7.17
- 葱醌试验 7.2
- 试镁灵试验 7.15
- 试镁灵纸电解显像试验 7.7C7

钴覆盖层

- 8-羟基喹啉试验 7.17
- 葱醌试验 7.2
- 试镁灵试验 7.15
- 试镁灵纸电解显像试验 7.7C7

镍覆盖层

——8-羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
——试镁灵试验	7.15
——试镁灵纸电解显像试验	7.7C7
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
镍-钴覆盖层	
——8-羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
——试镁灵试验	7.15
——试镁灵纸电解显像试验	7.7C7
镍-磷覆盖层	
——8-羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
——试镁灵试验	7.15
——试镁灵纸电解显像试验	7.7C7
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
镍-硼覆盖层	
——8-羟基喹啉	7.17
——葱醌试验	7.2
——试镁灵试验	7.15
——试镁灵纸电解显像试验	7.7C7
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
镍-铁覆盖层	
——8-羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
——试镁灵试验	7.15
——试镁灵纸电解显像试验	7.7C7
双层镍+铬电镀层	
——葱醌试验	7.2
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
双层镍+微孔铬覆盖层	

——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
双层镍 + 微裂纹铬覆盖层	
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铜覆盖层	
——8 - 羟基喹啉试验	7.17
——试镁灵试验	7.15
——试镁灵纸电解显像试验	7.7C7
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铜 + 镍 + 铬覆盖层	
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铜 + 镍 + 微孔铬覆盖层	
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铜 + 镍 + 微裂纹铬覆盖层	
盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21

N

镍基体	
钯覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
——胶体电解显像试验	7.7B
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
铂覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
钴覆盖层	
——胶体电解显像试验	7.7B
金覆盖层	
——丙烯酰胺电解显像试验	7.7A
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2

——二氧化硫试验	7.22A
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
——胶体电解显像试验	7.7B
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
——硝酸气氛试验	7.16
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
铈覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
铜覆盖层	
——胶体电解显像试验	7.7B
锡覆盖层	
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡 - 镍覆盖层	
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡 - 铅覆盖层	
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
银覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
镍 - 磷基体	
钯覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
铂覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
金覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2

——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
——硝酸气氛试验	7.16
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
铈覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
锡覆盖层	
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡 - 镍覆盖层	
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡 - 铅覆盖层	
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
银覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7. C2
镍 - 硼基体	
钯覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
铂覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
金覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
——硝酸气氛试验	7.16
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23

铱覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡覆盖层	
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡 - 镍覆盖层	
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡 - 铅覆盖层	
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
银覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
镍 - 铁基体	
钯覆盖层	
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
铂覆盖层	
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
金覆盖层	
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
铑覆盖层	
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4

P

铍铜基体	
钯覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C2
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23

——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
铂覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
铬覆盖层	
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
金覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——二氧化硫试验	7.22A
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
——硝酸气氛试验	7.16
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
——乙酸(表壳)试验	7.26
铑覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13

——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
镍覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
镍 - 钴覆盖层	
——硫华试验	7.11
镍 - 磷覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
镍 - 硼覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
镍 - 铁覆盖层	
——硫华试验	7.11
双层镍 + 铬覆盖层	
——硫化镉试验	7.3
锡覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
——二氧化硫试验	7.22C
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
锡 - 镍覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
——二氧化硫试验	7.22C
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
锡 - 铅覆盖层	
——二氧化硫试验	7.22C
锡 - 锌覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
银覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——苏木试验	7.14

S

塑料基体

双层镍 + 铬覆盖层

——腐蚀膏试验 (CORR) 7.6

双层镍 + 微孔铬覆盖层

——腐蚀膏试验 (CORR) 7.6

双层镍 + 微裂纹铬覆盖层

——腐蚀膏试验 (CORR) 7.6

铜 + 镍 + 铬覆盖层

——腐蚀膏试验 (CORR) 7.6

铜 + 镍 + 微孔铬覆盖层

——腐蚀膏试验 (CORR) 7.6

铜 + 镍 + 微裂纹铬覆盖层

——腐蚀膏试验 (CORR) 7.6

T

铁基体

镉覆盖层

——高锰酸盐试验 7.18

——硫酸铜 (Preece) 试验 7.4A

——试铁灵试验 7.9

铬覆盖层

—— α -亚硝基- β -萘酚试验 7.20

——硫氰酸盐试验 7.24

——试铁灵试验 7.9

——铁试剂试验 7.10

钴覆盖层

——试铁灵试验 7.9

——铁试剂试验 7.10

——盐雾试验 (NSS, ASS, CASS) 7.21

黄铜覆盖层

—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——热水试验	7.21
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21

金覆盖层

—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——热水试验	7.12
——铁试剂试验	7.10
——亚硫酸氢盐(表壳)试验	7.27
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21

铝覆盖层

——高锰酸盐试验	7.18
——试铁灵试验	7.9

镍覆盖层

—— α -亚硝基- β -萘酚	7.20
——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21

镍-磷覆盖层

—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21

镍-硼覆盖层

—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
---------------------------------	------

——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铅覆盖层	
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
双层镍 + 铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Dupernell)试验	7.5
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
双层镍 + 微孔铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Dupernell)试验	7.5
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASE)	7.21
双层镍 + 微裂纹铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Dupernell)试验	7.5
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
搪瓷覆盖层	
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
铜覆盖层	
—— α - 亚硝基 - β - 萘酚试验	7.20
——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验(NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铜 + 镍 + 铬覆盖层	

——腐蚀膏试验 (CORR) 试验	7.6
——硫酸铜 (Dupernell) 试验	7.5
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铜 + 镍 + 微孔铬覆盖层	
——腐蚀膏试验 (CORR)	7.6
——硫酸铜 (Dupernell) 试验	7.5
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CASS)	7.21
铜 + 镍 + 微裂纹铬覆盖层	
——腐蚀膏试验 (CORR)	7.6
——硫酸铜 (Dupernell) 试验	7.5
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CASS)	7.21
锡覆盖层	
—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CASS)	7.21
锡-镍覆盖层	
—— α -亚硝基- β -萘酚试验	7.20
——硫氰酸盐试验	7.24
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CAS)	7.21
锡-铅覆盖层	
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
——盐雾试验 (NSS ,ASS ,CASS)	7.21
锡-锌覆盖层	

——试铁灵试验	7.9
锌覆盖层	
——高锰酸盐试验	7.18
——硫酸铜(Preece)试验	7.4A
——试铁灵试验	7.9
镉覆盖层	
——热水试验	7.12
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
银覆盖层	
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
有机模覆盖层	
——试铁灵试验	7.9
——铁试剂试验	7.10
铜基体	
钯覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——胶体电解显像试验	7.7B
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
——亚铁氰化物试验	7.8
铂覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1

——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
——亚铁氰化物试验	7.8
铬覆盖层	
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
——亚铁氰化物试验	7.8
钴覆盖层	
——胶体电解显像试验	7.7B
——亚铁氰化物试验	7.8
金覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——二氧化硫试验	7.22A
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——胶体电解显像试验	7.7B
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
——硝酸气氛试验	7.16
——亚硫酸/二氧化硫气氛试验	7.23
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
——亚铁氰化物试验	7.8
——乙酸(表壳)试验	7.26
锆覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——红氨酸纸电解显像试验	7.7C3
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1

——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
——亚铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C5
——亚铁氰化物试验	7.8
镍覆盖层	
——丙烯酰胺电解显像试验	7.7A
——胶体电解显像试验	7.7B
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
——亚铁氰化物试验	7.8
镍-钴覆盖层	
——硫华试验	7.11
镍-磷覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
——亚铁氰化物试验	7.8
镍-硼覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
——亚铁氰化物试验	7.8
镍-铁覆盖层	
——硫华试验	7.11
——亚铁氰化物试验	7.8
双层镍+铬覆盖层	
——硫化镉试验	7.3
锡覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
——二氧化硫试验	7.22C
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
锡-镍覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
——二氧化硫试验	7.22C

——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
锡 - 铅覆盖层	
——二氧化硫试验	7.22C
锡 - 锌覆盖层	
——多硫化物试验	7.19
银覆盖层	
——丁二酮肟纸电解显像试验	7.7C2
——苏木试验	7.14
有机膜覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25

X

锡 - 镍基体	
钯覆盖层	
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
铂覆盖层	
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
金覆盖层	
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
——硝酸气氛试验	7.16
铑覆盖层	
——环己二酮二肟纸电解显像试验	7.7C4
锌基体	
铬覆盖层	
——8 - 羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
钴覆盖层	
——8 - 羟基喹啉试验	7.17
——葱醌试验	7.2
金覆盖层	
——乙酸(表壳)试验	7.26

镍覆盖层

——8-羟基喹啉试验 7.17

——葱醌试验 7.2

——盐雾试验(NSS,ASS,CASS) 7.21

镍-钴覆盖层

——8-羟基喹啉试验 7.17

——葱醌试验 7.2

镍-磷覆盖层

——8-羟基喹啉试验 7.17

——葱醌试验 7.2

——盐雾试验(NSS,ASS,CASS) 7.21

镍-硼覆盖层

——8-羟基喹啉试验 7.17

——葱醌试验 7.2

——盐雾试验(NSS,ASS,CASS) 7.21

镍-铁覆盖层

——8-羟基喹啉试验 7.17

——葱醌试验 7.2

双层镍+铬覆盖层

——葱醌试验 7.2

——腐蚀膏试验(CORR) 7.6

——硫酸铜(Dupernell)试验 7.5

——盐雾试验(NSS,ASS,CASS) 7.21

双层镍+微孔铬覆盖层

——腐蚀膏试验(CORR) 7.6

——硫酸铜(Dupernell)试验 7.5

——盐雾试验(NSS,ASS,CASS) 7.21

双层镍+微裂纹铬覆盖层

——腐蚀膏试验(CORR) 7.6

——硫酸铜(Dupernell)试验 7.5

——盐雾试验(NSS,ASS,CASS) 7.21

铜覆盖层	
——8-羟基喹啉试验	7.17
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21
铜+镍+铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Dupernell)试验	7.5
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21
铜+镍+微孔铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Dupernell)试验	7.5
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21
铜+镍+微裂纹铬覆盖层	
——腐蚀膏试验(CORR)	7.6
——硫酸铜(Duperneil)试验	7.4
——盐雾试验(NSS,ASS,CASS)	7.21

Y

银基体	
钯覆盖层	
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
铂覆盖层	
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
镉覆盖层	
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
铬覆盖层	
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
金覆盖层	

——丙烯酰胺电解显像试验	7.7A
——二氧化硫试验	7.22B
——胶体电解显像试验	7.7B
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
铈覆盖层	
——硫化镉试验	7.3
——硫化镉纸电解显像试验	7.7C1
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13
镍覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
镍 - 钴覆盖层	
——硫华试验	7.11
镍 - 磷覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
镍 - 硼覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫华试验	7.11
镍 - 铁覆盖层	
——硫华试验	7.11
锡覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
锡 - 镍覆盖层	

——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锡-铅覆盖层	
——硫化氢或二氧化硫/硫化氢试验	7.13B
锌覆盖层	
——铁氰化钾纸电解显像试验	7.7C6
有机膜覆盖层	
——硫代乙酰胺试验(TAA)	7.25

附录 G

(参考文献)

(提示的附录)

- [1] BIESTEK ,T.and SEKOWSKI ,S. ,Methoden zur Prüfung metallischer Überzüge (Methods of Testing Metallic Coatings),Eugen G. Leuze Verlag ,Saulgau ,Württ and Wydawnictwa Naukowe - Techniczne ,Warszawa ,1973 ,pp.234—262
- [2] ATKINSON ,R.H. ,A Review of Corrosion Tests for Plated Finishes ,Transactions of the Institute of Metal Finishing ,Vol 58 ,Part 4 ,1980 ,pp.142—144
- [3] Clarke ,M. ,Porosity and Porosity Tests ,Properties of Electrodeposits ,R. Said ,H. L-eidheiser and F.Ogburn ,Eds. ,Electrochemical Society Princeton ,NJ 08540 USA , 1975 ,pp.122—144
- [4] FEIGL ,F. ,Spot tests ,Elsevier Publishing Co. ,Fifth Edition , Amsterdam ,1954 , p.163
- [5] KRUMBEIN ,S.J. ,Porosity Testing of Contact Platings ,20th Annual Connector and Interconnection Technology Symposium .1987 ,pp.47—63
- [6] KRUMBEIN ,S.J.and HOLDEN ,C.A. ,Jr. r Porosity Testing of Metallic Coatings , Testing of Metallic and inorganic Coatings ,ASTM STP 947 ,W.B.Harding and · 1440 ·

G.A.DiBari, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA 19103 USA, 1987, PP. 193—210

- [7] FOLFF, R., Die Messung von Poren in galvanischen Schichten (Measurement of Pores in Plated Coatings), Galvanotechnik, Vol. 73, May 1982, pp. 451 - 452
- [8] KUTZELNIGG, A., Testing Metallic Coatings (Translated from Die Prüfung metallischer Überzüge, with some additions), Robert Draper Ltd., Teddington, United Kingdom, 1963, pp. 92 - 128
- [9] The Merck Index, Fifth Edition, Merck & Co., Rahway, NJ, USA, Test No. 124
- [10] The Merck Index, Fifth Edition, Merck & Co., Rahway, NJ, USA, Test No. 296
- [11] The Merck Index, Fifth Edition, Merck & Co., Rahway, NJ, USA, Test No. 465
- [12] The Merck Index, Fifth Edition, Merck & Co., Rahway, NJ, USA, Test No. 556
- [13] The Merck Index, Fifth Edition, Merck & Co., Rahway, NJ, USA, Test No. 997
- [14] The Merck Index, Fifth Edition, Merck & Co., Rahway, NJ, USA, Test No. 1686
- [15] The Merck Index, Fifth Edition, Merck & Co., Rahway, NJ, USA, Test No. 3910
- [16] Australian Standard AS 2331.3.4 :1980. Methods of test for metallic and related coatings—Part 3 :Corrosion and related property tests—Thioacetamide anti - tarnish and porosity test
- [17] Australian Standard AS 2331.3.5 :1980. Methods of test for metallic and related coatings—Part 3 :Corrosion and related property tests—Sulphur dioxide/hydrogen sulphide porosity tests

- [18] Australian Standard AS 2331.3.6 :1980. Methods of tests for metallic and related coatings—Part 3 :Corrosion and related property tests—Electro - graphic porosity test
- [19] Czechoslovak Standard Č SN 03 8622 :1987 ,Anodic oxide coatings on aluminium and its alloys—Methods of determination of sealing efficiency
- [20] Czechoslovak Standard Č SN 03 8154 :1962 ,Porosity determination of protective coating on steel
- [21] Czechoslovak Standard Č SN 03 8509 :1988 ,Electroplated coatings of cadmium
- [22] Czechoslovak Standard Č SN 03 8511 :1988 ,Electroplated coatings of zinc
- [23] Czechoslovak Standard Č SN 03 8513 :1988 ,Electroplated nickel - chromium and copper - nickelchromium coatings
- [24] Czechoslovak Standard Č SN 03 8514 :1988 ,Electroplated nickel and copper - nickel coatings
- [25] Czechoslovak Standard Č SN 03 8515 :1988 ,Electroplated coatings of tin
- [26] Finnish Standard SFS 3707 :1976 ,Coatings of metals—Accelerated corrosion tests—Salt ,spray tests
- [27] IEC 68 - 2 - 42 :1982 ,Environmental testing—Test Kc :Sulphur dioxide test for contacts and connections
- [28] IEC 68 - 2 - 43 :1976 ,Environmental testing—Test Kd :Hydrogen sulphide test for contacts and connections

- [29] Italian Standard UNI 4240 :1959 ,Porosity testing of electrolytic coatings on ferrous materials

- [30] Italian Standard UNI 4241 :1959 ,Porosity testing of electrolytic coatings on zinc alloys

- [31] Italian Standard UNI 4524 :1960 ,Porosity testing of electrolytic coatings on copper and its alloys

- [32] Japanese Standard JIS H 8502 . 1988 ,Methods of corrosion resistance test for metallic coatings

- [33] Japanese Standard JIS Z 2371 :1994 ,Methods of neutral salt spray testing

- [34] Polish Standard PN – 81/H – 97010 ,Electroplated silver coatings

- [35] Polish Standard PN – 74/H – 97011 ,Electroplated coatings of tin on steel ,copper and copper alloys

- [36] Polish Standard PN – 78/H – 97012 ,Electroplated coatings of silver for engineering purposes

- [37] United States Standard ASTM B 733 – 90 ,Standard Specification for Autocatalytic Nickel – Phosphorus Coatings on Metals

- [38] United States Standard ASTM A 239 – 89 ,Standard Test Method for Locating the Thinnest Spot in a Zinc (Galvanized)Coating on Iron or Steel Articles by the Preece Test (Copper Sulfate Dip)

- [39] United States Standard ASTM B 650 – 85 ,Standard Specification for Electrodeposited Engineering Chromium Coatings of Ferrous Substrates

- [40] United States Standard ASTM B 456 – 91 ,Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Copper Plus Nickel Plus Chromium and Nickel Plus Chromium
- [41] United States Standard ASTM B 604 – 80 ,Standard Specification for Decorative Electroplated Coatings of Copper/Nickel/Chromium on Plastics
- [42] United States Standard ASTM B 741 – 90 ,Standard Test Method for Porosity In , Gold Coatings On Metal Substrates By Paper Electrography
- [43] United States Standard ASTM B 689 – 90 ,Standard Specification for Electroplated Engineering Nickel Coatings
- [44] United States Standard ASTM B 809 – 90 ,Standard Test Method for Porosity in Metallic Coatings by Humid Sulfur Vapo("Flowers – of – Sulfur")
- [45] United States Standard ASTM B 735 – 89 ,Standard Test Method for Porosity in Gold. Coatings on Metal Suhstrates by Nitric Acid Vapor
- [46] United States Standard ASTM B 246 – 88 ,Standard Specification for Tinned Hard – Drawn and Medium Hard – Drawn Copper Wire for Electrical Purposes
- [47] United States Standard ASTM B 117 – 90 ,Standard Test Method of Salt Spray (Fog)Testing
- [48] United States Standard ASTM B 368 – 85 (Reapproved 1990) ,Standard Method for Copper – Accelerated Acetic Acid – Salt Spray (Fog)Testing (CASS Test).
- [49] United States Standard ASTM B 545 – 83 ,Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Tin.

- [50] United States Standard ASTM B 605 – 75 (Reapproved 1982) ,Standard Specifica-

tion for Electrodeposited Coatings of Tin – Nickel Alloy.

- [51] United States Standard ASTM B 380 – 85 (Reapproved 1990), Standard Method of Corrosion Testing of Decorative Electrodeposited Coatings by the Corrodkote Procedure.

- [52] United States Standard ASTM B 798 – 90 , Standard Test Method for Porosity in Gold or Palladium Coatings on Metal Substrates by Gel – Bulk Electrography.

- [53] United States Standard ASTM B 799 – 88 Standard Test Method for Porosity in Gold and Palladium Coatings in Sulfurous Acid/Sulfur – Dioxide Vapor.

金属覆盖层 孔隙率试验 铁试剂试验

GB/T 17721—1999

前 言

本标准等效采用国际标准 ISO 10309 :1994《金属覆盖层 孔隙率试验 铁试剂试验》。

本标准对国际标准 ISO 10309 :1994 作了以下方面的修改与补充：

——在 4.2.1 条款中，补充了“如乳化剂 OP-10”使在应用本标准时较为方便。

——在 4.2.2 条款中，为了有利于标准的实施，结合本国的现实情况，并根据试验验证，修改补充了“……用盐酸溶液(1+9)或 5%(m/m)氢氧化钠溶液调 pH 至 6.0 ± 0.2 。溶液应随用随配。”

——对“试纸”的规定在 ISO 10309 :1994 第 4 章中未作明确规定，考虑到“试纸”在试验中的重要性，因此在本标准中补充了“4.3 试纸”的规定条款。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：武汉材料保护研究所。

本标准起草人：钟立畅、朱鳌生、宋智玲。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准化团体(ISO 成员团体)的全世界联合组织。制订国际标准的工作,一般通过 ISO 各技术委员会进行。各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可以参加此项工作。在国际电工标准化的各方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)密切合作。

技术委员会制定的国际标准草案先送各成员团体投票,按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可,才可出版为国际标准。

国际标准 ISO 10309 由 ISO/TC 107 金属和其他无机覆盖层技术委员会的 SC 7 腐蚀试验分委员会制订。

中华人民共和国国家标准

GB/T 17721—1999

eqv ISO 10309 :1994

金属覆盖层 孔隙率试验 铁试剂试验

Metallic coatings—Porosity tests—Ferroxyl test

1 范 围

本标准规定了一种测试金属覆盖层孔隙率或不连续的试验方法。在试验过程中所试验的覆盖层不与铁氰化物和氯离子发生明显作用,并对钢铁基体呈阴极性。本方法特别适用于工程用铬覆盖层。

注1 在10min试验期间,氯化钠溶液会溶解极薄一层覆盖层材料(见5.2.3),以致有时会重新暴露极薄层所遮蔽的孔隙。试验表明,在实际使用中这种遮蔽的孔隙往往会再显露。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

ISO 3696 :1987 分析实验室用水 规范和试验方法

3 原 理

在金属覆盖层的孔隙或不连续处底部,由于腐蚀电池的作用而形成的基体金属离子向经过处理的紧贴于覆盖层表面的试纸迁移。当此试纸浸入铁氰化物指示剂溶液时,此试纸上的基体金属离子即形成蓝色斑痕。

4 试剂和材料

4.1 纯度

试验所使用的化学试剂都必须是分析纯级试剂,试验用水应用电导率不超过 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的蒸馏水或去离子水(见ISO 3696)。

4.2 试剂溶液配制

4.2.1 氯化钠试剂

将 50g 氯化钠和 1g 非离子型润湿剂,溶于 1L 热水(90℃)中,再将 50g 明胶或琼脂溶入上述热氯化钠溶液中,溶液冷却后会产生凝胶,使用时需加热到 35℃使之再液化。

注 2 现有各种非离子润湿剂商品,如乳化剂 OP-10。

4.2.2 铁氰化物试剂

将 10g 铁氰化钾溶于 1L 水中,用盐酸溶液(1+9)或 5%(m/m)氢氧化钠溶液调 pH 至 6.0 ± 0.2 。溶液应随用随配。

4.3 试纸

试验用纸应在润湿时具有一定强度,如滤纸。试纸在试验前不应受任何污染。

4.4 可选用器具

制备一块具有正方形孔(尺寸不小于 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$)的平整柔性塑料薄板(模板),用于确定试纸上显示蓝色斑痕的面积。

5 规 程

5.1 试样预处理

用适当有机溶剂,例如 1.1.1 - 三氯乙烷等,对被测试样表面进行清洗和脱脂。

5.2 试纸处理

5.2.1 铁污染检验

制备试纸的纸不得被铁污染。先将纸浸入氯化钠溶液,沥干,然后再浸入铁氰化钾溶液,将干燥后的纸与未处理的纸相比,若出现蓝色斑痕或白色纸外观有轻度变化,则证明有铁的污染。

5.2.2 制备

剪适当尺寸的试纸(见 4.3),浸入氯化钠凝胶溶液(见 4.2.1)中,试纸充分润湿后,取出试纸,约停 1min,滴去过量的溶液。

注 3 用一块干净玻璃能有效地托住湿润的试纸,并使之滴去过量的溶液。

注 4 将氯化钠溶液直接滴于试样表面会产生发散的,而不是有明显范围的孔点。因此建议采用试纸。

5.2.3 试纸

将浸润过的试纸贴在清洁的被测覆盖层表面上,试纸与整个试验面应完全接触,不应留有气泡,以使氯化钠溶液与暴露的基体金属发生反应。试纸与试验面应保持接触 10min。试验中如果试纸变干,应适当滴加氯化钠溶液润湿,但不能移动试纸。

注 5 按试验表面形状剪相应的试纸可用于不规则表面或小表面。

5.2.4 试纸显色

从试验面上揭下试纸并立即浸入铁氰化钾溶液(见 4.2.2)中,使试纸上对应覆盖层孔隙或不连续处显现蓝色斑痕。

5.3 试纸检查

检查显色试纸表面,以证实覆盖层是否有孔隙或不连续。当覆盖层上的孔隙或不连续处暴露出钢铁基体时,试纸上会显现范围明显的蓝色斑痕。

5.4 孔隙计

目测计数试纸上试验面积内的蓝色斑痕数目。

注6 对于较大的试验面积,可将塑料模板(见 4.4)平放于试纸上,待试纸显色后,用于计数孔隙。

5.5 重复试验

如果需要在同一区域面积上重复试验,必须用热蒸馏水(见 4.1)彻底漂洗覆盖层表面,除去前次试验可能残留在覆盖层表面上的反应产物及残液。将清洗后的试样经充分干燥后再进行试验。

6 试验结果

孔隙率用试验区域内单位面积孔隙个数的平均值表示,即 X 个孔/ cm^2 。或者用 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 计数模板(见 4.4)所测得的最多孔数/ cm^2 表示。

注7 由于不同覆盖层具有不同的规范,不同产品具有不同的规范以及覆盖层厚度的差异,因此本标准中不规定合格或不合格的判断标准。

7 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 本标准编号;
- b) 试验表面区域;
- c) 有关覆盖层或产品标准的参照;
- d) 试验结果;

涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用非金属磨料的试验方法

GB/T 17849—1999

前 言

本标准是根据 ISO 11127 :1993《涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用非金属磨料的试验方法》进行编制的,在技术内容上与该国际标准等效,编写格式上作了修改。

ISO 11127《涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用非金属磨料的试验方法》,包含了八个部分:

- 第 1 部分 抽样
- 第 2 部分 颗粒尺寸分布的测定
- 第 3 部分 表观密度的测定
- 第 4 部分 通过玻璃载片试验评估硬度
- 第 5 部分 含水量的测定
- 第 6 部分 通过测量电导率测定水溶性杂质
- 第 7 部分 水溶性氯化物的测定
- 第 8 部分 磨料的机械特性的测定

八个部分中的每一部分为一个独立的标准。目前,第 8 部分尚在制定中。考虑到这些试验方法都比较简单,本标准将前面七个非金属磨料的测试方法编写为一个标准。

本标准在编写格式上,将 ISO 11127 的第 1 部分~第 7 部分分别编写为本标准的第 5 章~第 11 章,将第 1 部分~第 7 部分各自的“范围”、“引用标准”、“试剂和装置”及“试验报告”归并在一起,成为本标准的第 1 章、第 2 章、第 4 章及第 12 章,将 ISO 11127 第 1 部分的“定义”编写为本标准的第 3 章。本标准第 10 章“水浸出液电导率的测定”与 ISO 11127 第 6 部分不同的是:直接用电导率仪测定电导率。

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准由中国船舶工业总公司提出。

本标准由中国船舶工业总公司第十一研究所归口。

本标准起草单位:中国船舶工业总公司第十一研究所。

本标准主要起草人:秦银华。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国标准机构(ISO 成员团体)的世界性联合组织。国际标准的制定工作通常由各 ISO 技术委员会进行。每个成员团体,若对某技术委员会所从事的课题感兴趣,均有权参加该委员会。与 ISO 有联系的官方或非官方的国际组织,也可参加此工作。ISO 与国际电工委员会(IEC)在电工技术标准化的所有方面密切合作。

各技术委员会通过的国际标准草案,送各成员团体投票表决,至少要有 75% 参加投票的成员团体投赞成票,方可作为国际标准出版。

ISO 11127 由 ISO/TC 35/SC 12 色漆和清漆技术委员会涂覆涂料前钢材表面处理分技术委员会制定。

ISO 11127 在总标题“涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用非金属磨料的试验方法”下,由下列分标准组成:

第 1 部分 抽样

第 2 部分 颗粒尺寸分布的测定

第 3 部分 表观密度的测定

第 4 部分 通过玻璃载片试验评估硬度

第 5 部分 含水量的测定

第 6 部分 通过测量电导率测定水溶性杂质

第 7 部分 水溶性氯化物的测定

第 8 部分 磨料的机械特性的测定

目前,第 8 部分尚在制定中。

附录 A 是提示的附录。

中华人民共和国国家标准

GB/T 17849—1999

eqv ISO 11127 :1993

涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用非金属磨料的试验方法

Preparation of steel substrates before application
of paints and related products – Test methods for
non – metallic blast – cleaning abrasives

1 范 围

本标准规定了涂覆涂料前钢材表面处理喷射清理用非金属磨料的抽样,以及颗粒尺寸分布、表观密度、硬度、含水量、水浸出液的电导率、水溶性氯化物的试验方法。

本标准适用于涂覆涂料前钢材表面喷射清理用的非金属磨料的试验。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6005—1997 试验筛 金属丝编织网、穿孔板和电成型薄板 筛孔的基本尺寸(eqv ISO 565 :1990)

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696 :1987)

3 定 义

本标准采用下列定义。

3.1 总数量 total quantity

需要进行试验的磨料的全部数量(例如批货的数量),即提供抽样用的数量。

3.2 单一样品 single sample

从总数量中一次抽样所得的样品,这个样品不直接用于试验。

3.3 混合样品 mixed sample

混合若干个单一样品所得的样品。

3.4 缩分样品 reduced sample

通过缩分一个混合样品所得的样品。

注:为了得到合适的试样数量,每一次缩分后的所有缩分样品,除保留一个以外其余均剔除。如果有必要,对保留的缩分样品可重复进行缩分。

3.5 试样 test sample

试样是缩分样品,它有足以供试验用的数量和体积,可直接用于各项试验。

3.6 表观密度 apparent density

按本标准规定的比重瓶法所测定的给定体积的非金属磨料的重量。

4 试剂和装置

4.1 蒸馏水或去离子水 纯度应不低于 GB/T 6682 中规定的 3 级。

4.2 电导水 纯度应不低于 GB/T 6682 中规定的 2 级。

4.3 硫酸 浓硫酸,浓度约为 96%(重量比),密度约为 1.84g/mL。

4.4 硝酸银 标准滴定溶液,浓度(AgNO_3)为 0.01 mol/L。

4.5 抽样器:用内径约 25mm、长约 800mm 的无缝钢管做成,其一端有一个 T 型手柄,另一端削尖。沿管长开孔,开孔应成一直线,孔间隔为 50mm,孔的直径由抽样颗粒的尺寸决定,约为最大颗粒尺寸的 3 倍。

注:对于非金属磨料,通常使用 10mm 直径的孔。

4.6 分样器、格槽缩分器或其他设备:应适于缩分样品。

4.7 试验筛:圆形,高为 25 ~ 50mm,金属丝编织网的筛面直径约 200mm。试验筛的构架为金属材质的,筛孔孔径范围按试验产品的规格确定,并应符合 GB/T 6005—1997 中表 2、表 3 的要求,筛孔为方孔,并配有筛盖和积物盆。试验筛应定期进行标定检验,应无残存磨料。

4.8 旋转筛机:以大约 300r/min 的转速转动带样品的筛具,并带有定时器,定时范围 0 ~ 30min,定时间隔 1min。

注:其他筛机也可使用,只要能得到同样结果即可。

4.9 天平 精确度为 0.1 g 和 0.01g 的各一台。

4.10 比重瓶 盖氏型,50mL,有毛细管止动器。

4.11 烘箱 (110 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱。

4.12 干燥器 装有干燥剂,如填充氯化钴的干燥硅胶。

- 4.13 显微镜 :具有 10 倍放大倍数。
- 4.14 显微镜玻璃载片。
- 4.15 容器或盘 :能耐热 ,有足够的体积可将试样平铺成一薄层。
- 4.16 电导率仪($1 \sim 100\text{mS/m}$)。
- 4.17 电导池。
- 4.18 电流滴定装置。
- 4.19 微量滴定管。

5 抽 样

5.1 抽样步骤

5.1.1 批货抽样

根据磨料的总数量和批货的状态(包装或未加包装) ,抽样工序可以手工或机械方式进行。使用抽样器尽可能对批货的总数量均匀抽样。单一样品的抽取数目按表 1 规定。

表 1 从一批货中抽取单一样品的数目

总数量 t	单一样品的数目 / 个
< 50	5
50 ~ 100	10
> 100	15

从存放料堆和运输单元中抽样的方法按附录 A(提示的附录) 规定。

5.1.2 混合样品的制备

把按 5.1.1 抽取的所有单一样品倒入一个合适容器内混合 ,直至大小不同的颗粒均匀分布而成混合样品。

5.1.3 缩分样品量

将混合样品用机械 ,例如使用格槽缩分器 ,或用手工细分。若无其他规定或商定 ,则在每一次细分后所得的一个缩分样品 ,再重复进行细分 ,直至获得适量的试样(见图 1)。

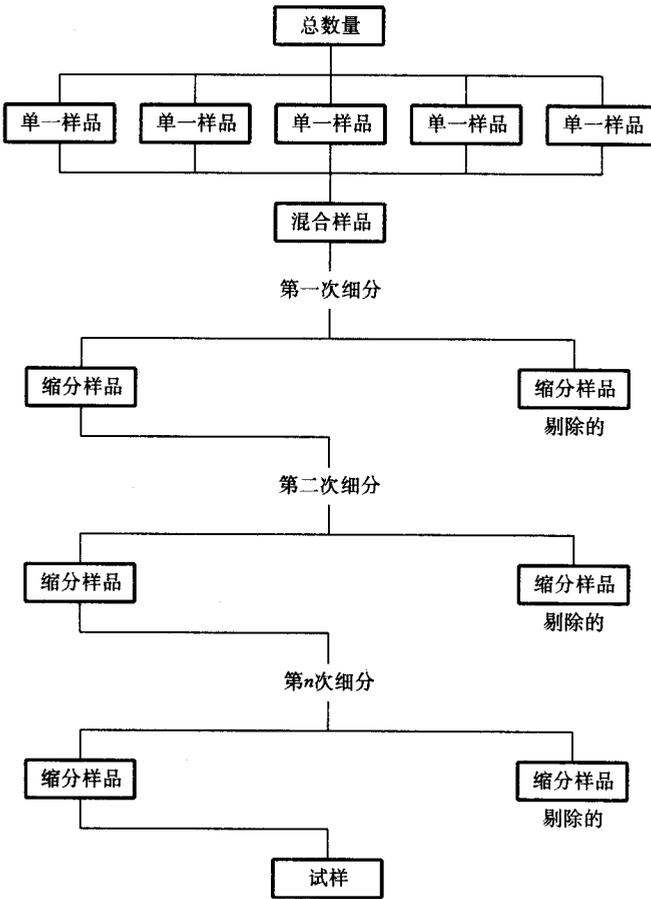


图 1 抽样和样品细分示意图

(以五个单一样品开始为例,其后细分)

5.1.4 试样

试样的数量根据不同的试验方法确定。

试样应存放在密封容器中供取用。试验取用前,应将该试样再混合均匀。不应将使用过的样品与保留的样品再混合。

5.2 样品的标识

每个存放样品的密封容器上至少应标有下列内容:

- a) 用于标识被试产品的各项内容。如果该产品有相应的标准,则按该标准标识;
- b) 批货标识的详细情况,如供应商、订单号、装运日期、收货日期;
- c) 与试样有关的任何可追溯信息。

6 颗粒尺寸分布的测定

- 6.1 称出约 300g 试样 精确到 0.1g。
- 6.2 把试验筛按疏密等级从上到下放置 最疏的试验筛排在最上面 最密的试验筛排在最下面 最密的试验筛下面放盘以接纳通过最密试验筛筛孔的磨料。
- 6.3 将试样放在最上面的试验筛上 加盖。
- 6.4 把放有试样的筛具架装到旋转筛机上 使旋转筛机运转 15min。
- 6.5 小心地把最上面的筛从架上移出 将筛上所留磨料倒入天平盘中 称量 精确到 0.1g。记录结果。对架上所有筛具 包括最下面的收集盘 重复此操作 分别记录结果。
- 6.6 按公式(1)计算每一试验筛和收集盘所留试样的重量百分比。

$$R_i = \frac{m_i}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中 R_i ——各试验筛或收集盘所留试样的重量百分比 % ;

m_i ——各试验筛上(或盘上)所留试样的重量 g ;

m_0 ——试样的重量 g。

- 6.7 试验应做平行试验。如果两次试验结果相差超过 10% 则按 6.1 ~ 6.6 重复进行试验。计算两次有效试验结果的算术平均值 结果精确到 1%。

7 表观密度的测定

- 7.1 将足够数量的试样在 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ 恒温箱内加热 1h 使之干燥。然后放入干燥器中冷却至室温。
- 7.2 称干燥清洁的比重瓶重量 精确到 0.01g 放入大约 10g 干燥样品 再称重。
- 7.3 把蒸馏水或去离子水加入该比重瓶 直至完全充满为止。装上止动器 然后柔和地摇动该比重瓶 去除粘附在试样上的空气。移去止动器 充满水 然后装上止动器 迫使多余的水分通过毛细管排出。小心擦干该比重瓶的外部。确信无气泡存在 再称该比重瓶和其内容物的重量。
- 7.4 排空该比重瓶 冲洗若干次 以去除磨料的所有遗痕。再充满蒸馏水或去离子水 装上止动器 以保证无气泡存在。擦干该比重瓶的外部后称重。

注 应小心尽量不要用于拿比重瓶 以防止手对其加温。比重瓶、试样和水应尽可能处于同样的室温下。

- 7.5 按公式(2)计算试样的表观密度。

$$\rho_A = \frac{m_{22} - m_{21}}{(m_{24} - m_{21}) - (m_{23} - m_{22})} \times \rho_w \quad (2)$$

式中 ρ_A ——试样的表观密度 kg/m^3 ;
 m_{21} ——比重瓶重量 g ;
 m_{22} ——比重瓶和试样的重量 g ;
 m_{23} ——比重瓶、试样和水的重量 g ;
 m_{24} ——比重瓶和水的重量 g ;
 ρ_w ——在测定温度下的水的密度 kg/m^3 。

7.6 试验应做平行试验,如果两次试验结果相差超过 10% ,则按 7.1 ~ 7.4 重复进行试验。计算两次有效试验结果的算术平均值,结果精确到 100kg/m^3 。

8 通过玻璃载片试验评估硬度

8.1 用显微镜检查少量试样,如果颗粒的颜色和大小不一,则应对每一种颗粒各选择若干个。

8.2 将选定的颗粒夹在两块显微镜玻璃载片中,加压,慢慢将一片载片在另一载片上往复移动 10s 。观察载片的表面,若载片表面留下擦痕,则认为试样硬度至少大于莫氏 6 级。

9 含水量的测定

9.1 将容器放入烘箱内,在 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥 15min ,然后放入干燥器中冷却至室温。用天平称该容器重量,精确到 0.01g 。然后称试样约 100g ,精确到 0.01g ,装入该容器中。

9.2 将装有试样的该容器放入预调至 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的烘箱内,至少放置 1h 。然后把该容器移入干燥器中冷却至室温,再称装有干燥试样的该容器,精确到 0.01g ,以测定干燥试样的重量。

9.3 按公式(3)计算以重量百分比表示的含水量。

$$M = \frac{m_{30} - m_{31}}{m_{30}} \times 100 \quad (3)$$

式中 M ——试样的含水量,%;
 m_{30} ——试样加热前的重量 g ;
 m_{31} ——试样加热后的重量 g 。

9.4 试验应做平行试验。如果两次试验结果相差超过 0.05% ,则按 9.1、9.2 重复进行试验。计算两次有效试验结果的算术平均值,结果精确到 0.01% 。

10 水浸出液的电导率的测定

10.11 称(100 ± 0.1)g 的试样放入 250mL 的容量瓶中 ,再加入(100 ± 1)mL 的电导水 ,摇动 5min 搁置 1h 后 ,再摇动 5min 然后搁置使其稳定。如果液体没有完全澄清 ,则用适当方法过滤。

10.2 按电导率仪使用说明书安装调试仪器。

10.3 用电导率仪测量该液体的电导率。电导率仪必须在 20°C 下进行补偿 ,或电导率测量在 20°C 下进行。

10.4 试验应做平行试验。如果两次试验结果相差超过 10% ,则按 10.1 ~ 10.3 重复进行试验。计算两次有效试验结果的算术平均值 结果精确到 1mS/m 。

11 水溶性氯化物的测定

11.1 称(100 ± 0.1)g 的试样放入 250mL 的容量瓶中 ,加入(100 ± 1)mL 的水 ,摇动 5min 搁置 1h 后 ,再摇动 5min 然后搁置使其稳定。如果液体没有完全澄清 ,则用适当方法过滤。

11.2 取 25mL 该溶液加入 0.1mL 硫酸 ,用水稀释至 75mL 左右。

11.3 用微量滴定管中的硝酸银标准滴定该溶液 ,记录终点即检流计指针反转时的电压值。

11.4 按公式 (4) 计算试样的水溶性氯化物含量 ,以重量百分比表示。

$$w(\text{Cl}) = \frac{V \times 0.000355 \times 4}{m_{40}} \times 100 \quad (4)$$

式中 $w(\text{Cl})$ ——试样的水溶性氯化物 ,% ;

m_{40} ——试样的重量 ,g ;

V ——所用的硝酸银标准滴定溶液的体积 ,mL ;

0.00035——将硝酸银标准滴定溶液浓度为 0.01mol/L 的毫升数转换成 Cl 的克数的系数。

11.5 试验应做平行试验。如果两次试验结果相差超过 10% ,则按 11.1 ~ 11.3 重复进行试验。计算两次有效试验结果的算术平均值 结果精确到 0.0001% 。

12 试验报告

试验报告应包括下列内容 .

a) 用于标识被试产品的各项内容。如果该产品有相应的标准 ,则按该标准标识 ;

- b) 本标准编号(GB/T 17849) ;
- c) 试验结果 ;
- d) 与本标准规定的试验方法的差别 ;
- e) 试验日期 ;
- f) 试验者。

附录 A

从存放料堆和运输单元中抽样的指南

(提示的附录)

A1 范围

在某些场合必须进行组合抽样 , 比如从存放料堆或是火车车箱、驳船舱或货车中进行抽样。在上述情况下 , 应保证分离不会引起抽样结果的严重偏差。

A2 从存放料堆中抽样

A2.1 从存放料堆中抽样时 , 很难保证样品没有偏差 , 这是由于当材料堆积存放时常常发生分离现象 , 粗颗粒滚到料堆的外侧部位。对粗颗粒或混合粗颗粒和细颗粒的组合 , 应力求借助动力设备 , 从主料堆的各不同层次和部位抽样 , 形成若干个独立的小抽样堆 , 混合数份从小抽样堆抽取的样品 , 即可构成试验抽样用的样品。如果需要表明主料堆内的可变性程度 , 则应从料堆的各个部位分别抽样。

A2.2 在没有动力设备的场合 , 至少应从主料堆中离料堆尖 $1/3$ 体积处、料堆中点和料堆底部 $1/3$ 体积处抽取三份来构成样品。用板垂直推入料堆中抽样点上方 , 防止进一步发生分离。从细颗粒料堆中抽样时 , 应移去可能已被分离的外层 , 然后进行抽样。可用内径最小为 30mm、长度最短为 2m 的抽样器随意插入料堆 , 并从料堆抽取至少五份构成样品。

A3 从运输单元中抽样

从火车车箱或驳船舱的粗颗粒料堆中进行抽样时 , 应尽量利用动力设备 , 使不同层次任意位置的材料暴露。在无动力设备的场合 , 一种通用做法是 : 在能代表料堆特点的几点上横跨运输单元挖三个或三个以上槽沟 , 槽沟底部应近似水平 , 宽度和表面下深度不小于 0.3m , 沿每条槽沟在大约相同间距的各点上 , 用铲子向下推进到料堆中 , 抽取样品 , 样品份数不少于三份 , 从货车的粗颗粒料堆中的抽样基本上采用与火车车箱和驳船舱同样的方式 , 不同的是要根据货车的尺寸对份数进行调整。在运输单元内细颗粒料堆中抽样时 , 可用 A2 所规定的抽样器抽取适当的份样去构成样品。

涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用非金属磨料的技术要求 铜精炼渣

GB/T 17850.3—1999

前 言

本标准是根据 ISO 11126-3:1993《涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用非金属磨料的技术要求第3部分 铜精炼渣》进行编制的,在技术内容和编写规则上与该国际标准等效。

本标准在编写格式上按 GB/T1.3—1997 的规定,本标准第4章“标记”在格式上对 ISO 11126-3 作了一些修改,第5章“要求”和第6章“抽样”等效 ISO 11126-3 的第6章和第5章,将 ISO 11126-3 第6章“表2”中的“试验方法”编写为本标准的第7章。

本标准由中国船舶工业总公司提出。

本标准由中国船舶工业总公司第十一研究所归口。

本标准起草单位:中国船舶工业总公司第十一研究所。

本标准主要起草人:秦银华。

GB/T 17850.3—1999

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国标准机构(ISO 成员团体)的世界性联合组织。国际标准的制定工作通常由各 ISO 技术委员会进行。每个成员团体,若对某技术委员所从事的课题感兴趣,均有权参加该委员会。与 ISO 有联系的官方或非官方的国际组织也可参加此工作。ISO 与国际电工委员会(IEC)在电工技术标准化的所有方面密切合作。

各技术委员会通过的国际标准草案,送各成员团体投票表决,至少要有 75% 参加投票的成员团体投赞成票,方可作为国际标准出版。

ISO 11126-3 由 ISO/TC35/SC12 色漆和清漆技术委员会涂覆涂料前钢材表面处理分技术委员会制定。

ISO11126 在总标题“涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用非金属磨料的技术要求”下,由下列分标准组成:

第 1 部分:总则与分类

第 2 部分:硅砂

第 3 部分:铜精炼渣

第 4 部分:煤炉渣

第 5 部分:镍精炼渣

第 6 部分:炼铁炉渣

第 7 部分:熔融氧化铝

第 8 部分:橄榄石砂

第 9 部分:十字石

第 10 部分:石榴石

目前第 2 部分、第 7 部分、第 9 部分和第 10 部分尚在制定中。

中华人民共和国国家标准

GB/T 17850.3—1999

eqv ISO 11126 - 3 :1993

涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用非金属磨料的技术要求 铜 精 炼 渣

Preparation of steel substrates before application of paints and related products—Specifications for non - metallic blast - cleaning abrasives—Copper refinery slag

1 范 围

本标准规定了涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用的非金属磨料 铜精炼渣(以下简称铜精炼渣)的标记、要求、抽样、试验方法及标志和质量证明书等。

本标准适用于未经使用过的铜精炼渣的制造、检验和验收。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 17849—1999 涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理用非金属磨料的试验方法

3 定 义

本标准采用下列定义。

铜精炼渣 copper refinery slag

一种合成矿物质——喷射清理用非金属磨料,用熔炼铜所得的渣经水中粒化成型、干燥、筛选,用或不用机械粉碎处理制造而成。其主要成分是硅酸铁。

4 标 记

4.1 铜精炼渣的型号表示方法为:

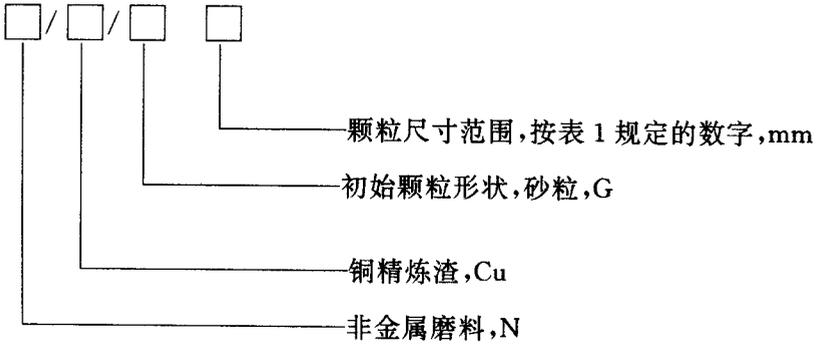


表 1 颗粒尺寸范围

颗粒尺寸范围 ¹⁾ , mm		0.2~0.5	0.2~1.0	0.2~1.4	0.2~2.0	0.2~2.8	0.5~1.0	0.5~1.4	1.0~2.0	1.4~2.8
超大尺寸	筛尺寸 mm	0.5	1.0	1.4	2.0	2.8	1.0	1.4	2.0	2.8
	残留量, % (重量比)	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10	≤10
正常尺寸	筛尺寸 mm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	1.0	1.4
	残留量, % (重量比)	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85
超小尺寸	筛尺寸 mm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	1.0	1.4
	通过量, % (重量比)	≤5	≤5	≤5	≤5]≤5	≤10	≤10	≤10	≤10	

1) 根据供需双方协议, 不同尺寸范围的磨料可混合, 超大、超小及正常尺寸的颗粒比例应有详细规定。最大颗粒尺寸不应超过 3.15mm, 而小于 0.2mm 的颗粒, 所占份额不应超过 5%(重量比)。

4.2 铜精炼渣的标记示例为：

初始颗粒形状为砂粒, 颗粒尺寸范围为 0.5mm ~ 1.0mm 的铜精炼渣标记为：

N/Cu/G 0.5—1.0。

5 要 求

5.1 一般要求

5.1.1 铜精炼渣应是一种玻璃态的非晶体材料, 不吸水, 仅表面可以被润湿。

5.1.2 铜精炼渣中的硅应以键合硅酸盐形式存在。用 X 射线衍射法测定其游离结晶硅(如石英、三棱石、方晶石)成分应不超过 1%(重量比)。

5.1.3 材料应无腐蚀成分或对附着力有害的污染。

注

- 1 铜精炼渣磨料在供应时主要为有棱角状态。较为圆形的颗粒也不排除,因为它们对表面粗糙的影响通常与用有棱角的磨料颗粒清理的效果是一致的。
- 2 用于表面处理的设备、材料和铜精炼渣,如果使用不小心,有可能对人员造成危险,对环境造成污染(如游离硅、致癌物质和有毒物质)。本标准在执行过程中,应遵守国家有关防污染和环保的政策和法规,采取应有的预防措施。

5.2 性能要求

铜精炼渣的主要性能指标要求按表 2 规定。

表 2 铜精炼渣的主要性能指标

项 目	要 求
颗粒尺寸范围	见表 1
表观密度, kg/m ³	(3.3 ~ 3.9) × 10 ³
莫氏硬度, 级	≥ 6
含水量, %	≤ 0.2
水浸出液的电导率, mS/m	≤ 25
水溶性氯化物, %	≤ 0.0025

6 抽 样

抽样程序按 GB/T 17849—1999 的第 5 章规定进行。

7 试验方法

铜精炼渣的颗粒尺寸范围、表观密度、莫氏硬度、含水量、水浸出液的电导率和水溶性氯化物的试验方法按 GB/T 17849 的规定进行。结果应符合 5.2 的要求。

8 标志和质量证明书

8.1 所有供应品都必须按第 4 章的规定,直接或随装运单一起清楚地加以标志和标识。

8.2 如果有必要,制造厂或供应商应提供质量证明书,详细列出表 2 中所规定的主要性能指标及所采用的试验方法。

人造气氛腐蚀试验 一般要求

GB/T 14293—1998

前 言

本标准等效采用 ISO 7384 :1986《人造气氛腐蚀试验 一般要求》。

关于使用气体腐蚀介质(如二氧化硫)时,鉴于我国已有 GB/T 9789—1988《金属和其他非有机覆盖层通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀试验》(eqv ISO 6988 :1985)可引用,因此在第 6.13 条中规定检验方法和允许误差明确按照 GB/T 9789—1988 来确定。

本标准自实施之日起,代替原 GB/T 14293—1993《人造大气中的腐蚀试验 一般规程》。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:武汉材料保护研究所。

本标准主要起草人:张艳、李跃喜、张三平。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合。制订国际标准的工作,一般通过 ISO 各技术委员会进行。各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织,也可以参加工作。在电工标准化的各方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)密切合作。

技术委员会制订的国际标准草案先送各成员团体征求认可后,ISO 委员会才采纳为国际标准;按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可,才可审核为国际标准。

国际标准 ISO 7384 由 ISO/TC 156 金属与合金的腐蚀技术委员会制订。

使用者应注意,所有国际标准都会不时地被修订。除非另有说明,这里参考的其他国际标准均是其最新版本。

中华人民共和国国家标准

GB/T 14293—1998

eqv ISO 7384 :1986

人造气氛腐蚀试验 一般要求

Corrosion tests in artificial atmospheres—General requirement

代替 GB/T 14293—93

1 范 围

本标准规定了对人造气氛腐蚀试验的试样、试验设备和试验规程的一般要求。适用于有永久性或暂时性防蚀措施的金属和合金,也适用于无永久性或暂时性防蚀措施的金属和合金。

本标准规定的要求也可用于涉及人造气氛腐蚀试验、加速腐蚀试验方法和新试验箱结构的其他国家标准。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中能引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6461—1986 金属覆盖层 对底材为阴极的覆盖层 腐蚀试验后的电镀试样的评级 (eqv ISO 4540 :1980)

GB/T 9789—1988 金属和其他非有机覆盖层 通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀 (eqv ISO 6988 :1985)

GB/T 9797—1997 金属覆盖层 镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电沉积层 (eqv ISO 1456 :1988)

GB/T 9798—1997 金属覆盖层 镍电沉积层 (eqv ISO 1458 :1988)

GB/T 9799—1997 金属覆盖层 钢铁上的锌电镀层 (eqv ISO 2081 :1988)

GB/T 10125—1997 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验 (eqv ISO 9227 :1990)

GB/T 13346—1992 金属覆盖层 钢铁上的镉电镀层 (eqv ISO 2082 :1986)

GB/T 13452.4—1992 色漆和清漆 钢铁表面上的丝状腐蚀试验

(eqv ISO 4623 :1984)

GB/T 13912—1992 金属覆盖层 钢铁制品热镀锌层 技术要求

(neq ISO 1461 :1973)

JB/T 607.4—1992 腐蚀试样的制备、清洗和评定(idt ASTM G31 - 1972)

JB/T 7702—1995 金属基体上金属和非有机覆盖层 盐水滴腐蚀试验(SD 试验)

(eqv ISO 4536 :1958)

3 定 义

人造气氛腐蚀试验 :在有影响金属和合金腐蚀的强化因素存在的气氛中进行的实验室试验 ;被试验的金属和合金可以有永久性或暂时性防蚀措施 ,也可以无永久性或暂时性防蚀措施。

注 :人造气氛腐蚀试验企图模拟服役条件(如大气或其他环境)下的腐蚀作用。

4 原 理

4.1 通过强化温度、相对湿度、冷凝湿气及腐蚀介质(如二氧化硫、氯化物、酸类、氨类、硫化氢、有机或无机气氛等)等因素使腐蚀过程得到加速。

4.2 试验方案应包括如下内容 :

试验目的 ;

受试金属、合金的特性或防蚀方法(化学成分、厚度、试样表面状态) ;

试验方法 :操作条件、总的试验时间、试样的位置和可能的移置、试验中试样取出和检查的频率、取出试样的数量和对比试样的数量 ;

无论试样在试验箱中如何取向 ,试验箱内气氛腐蚀性的校准 ;

试验结果的评定标准及方法。

4.3 试验分类

a)加速环境试验 :在此类试验中选择的试验条件应能使服役工况下存在的腐蚀机理再现 ,并能使过程加速进行。这类试验可预测金属和合金的长期腐蚀以及防腐措施的长期防蚀性。

b)短期腐蚀试验 :在此类试验中选择的腐蚀环境应能加速腐蚀。这类试验可以与已被实际经验证明适用于这种特定环境的同类防蚀措施的耐蚀性相比较。

c)快速质量控制试验 :在此类试验中选择的腐蚀环境应能超常规地加速腐蚀。这类

试验可快速确定防蚀措施中的缺陷和弱点。

具体试验的分类,取决于受试材料。

5 试样要求

5.1 不管所用的方法如何,所有试验都应采用以相同方法准备的而且具有相同形状、尺寸和表面粗糙度的试样来进行。

5.2 试样的形状和尺寸应根据所选用的试验方法和试验结果的评定标准和方法来选定。试样的厚度最好在 0.5 ~ 3mm 之间,在任何情况下都应保证试样在试验中不变形。

对于其形状不会使试验结果评定发生困难的制成品或其部件,必要时也可作为试验试样。为了尽可能排除形状不规则的影响,试验试样的总面积应尽可能大,而且不得小于 25cm²,特殊试验规程要求小面积试样时例外。

5.3 试样表面粗糙度应在试验方案中规定。

5.4 金属及合金试样的表面应无明显缺陷,如划痕、夹杂物、裂纹、针孔、孔隙。切边应无毛刺。

5.5 试样覆盖层应符合 GB/T 9797、GB/T 9798、GB/T 9799、GB/T 13346 和 GB/T 13912 等的要求。

5.6 如果试样是从较大涂覆件上切割下来的,则所采用的切割方法应能保证将切割损伤限制于切口附近。

5.7 在制备具有焊缝的试样时,其焊缝应位于试样的中部,且平行于试样的最长边。

5.8 试样的切边应采用在所选择的腐蚀环境中稳定的适当涂料进行保护,可以采用色漆、清漆、磁漆,或采用蜡、胶带进行保护。

当必须检验未保护边缘对腐蚀的影响时,切割边缘应保持未保护状态。

5.9 试样要做标记。标记应在整个试验周期内清晰、耐久,且应对试验结果无影响。

5.10 对比试样用来与取出的试样作对比,对比试样应在整个试验周期内都存放于防腐蚀条件下。该防腐蚀条件应在试验方案中予以规定。

5.11 试样数量取决于试验的总时间、试验过程中试样取出和检查的频率及试验方案中规定的试验试样的数量和对比试样的数量。

5.12 平行试验的试样不得少于三个;至少还应有一个对比试样。

6 设备要求

6.1 试验应在专门的容器或箱中进行。容器或箱的尺寸应保证气氛分布均匀和条件一

致。箱顶部的形状要能保证潮气和喷雾溶液所凝聚成的液滴不致滴落到试验中的试样上。

6.2 在整个试验期间,箱内暴露区域应保持所确定的运行条件。

6.3 应控制所确定的试验条件。除凝露试验外,应自动记录温度和相对湿度。腐蚀介质浓度应自动记录或定期测定。

6.4 不推荐在同一试验箱内做不同腐蚀介质的试验。

6.5 用挥发性缓蚀剂保护的试样,应在专门的试验箱内进行试验。进行这类以评价挥发性缓蚀剂保护效果为目的的试验前,应把先前试验中残留于试验箱内的挥发性缓蚀剂除尽。

6.6 箱体的内表面、门和孔的密封垫、信号传感设备和仪器、试验用的和试样用的装置,凡是同腐蚀介质接触的部位均要用耐试验气氛腐蚀的材料制作。

6.7 为保证整个试验箱内运行条件一致,必要时可以安装空气循环系统。

6.8 在启动时,应能以至少 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度使箱内温度升高。

6.9 箱内的相对湿度应用潮湿空气来调节。产生潮湿空气的水只能用蒸馏水或去离子水。禁止用盐溶液产生试验箱内相对湿度。

6.10 从启动至达到规定的箱内相对湿度值所需时间不应超过 1 h。

6.11 箱内温度和相对湿度的控制精确度应分别为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 和 $\pm 5\%$ 。

6.12 如果进行盐雾试验或盐水滴腐蚀试验,则所采用供气的压力、温度、湿度应符合 GB/T 10125 和 JB/T 7702 的规定。

提供喷雾的空气应不含任何油迹或固体物质。必要时测定喷雾溶液成分,溶液在整个试验箱容积内应均匀分布。

检验溶液分布均匀性的方法和允许误差见 GB/T 10125 和 JB/T 7702。

6.13 当使用气体腐蚀介质(如二氧化硫)时,要检验箱内腐蚀气体的浓度和流量的均匀性。检验的方法和允许误差见 GB/T 9789。

7 试样的准备

7.1 试验前试样的处理

试验前,无论有无金属和其他无机覆盖层的试样表面,都应用惰性脱脂剂脱脂。

7.2 试验前试样的检验

7.2.1 试验前,应检查试样。

暂时性防蚀保护的试样,在实施涂覆前应检查试样表面。经过存放的试样,试验前

要检查其腐蚀情况。

7.2.2 以表面外观变化评定其腐蚀行为的试样,应按照 5.3~5.5 的要求检查。

应记录下列关于表面外观变化的情况:颜色、表面失光、有关各方允许的可见腐蚀缺陷的存在及分布。为了测定缺陷的数量及分布,应将柔软透明材料划成网格覆盖在试样上。如用塑料作为网丝材料应符合 GB/T 9798 附录 C 的规定,丝网的经纬线将试样表面划分为若干 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的方格,然后从左上角开始逐个计数每一方格。应分别记录试样两面的检查结果。

7.2.3 以质量变化评定腐蚀行为时,应测量试样表面积,然后试样应在含适当干燥剂的干燥器中至少存放 24h 后称重:

质量 $\leq 200\text{g}$ 的试样,精确到 0.001g ;

质量 $> 200\text{g}$ 的试样,精确到 0.01g 。

7.2.4 试样的其他原始特征应根据所选用的试验结果评定标准来确定。

7.3 试样在试验箱中的放置

7.3.1 试样应放置在试验箱内腐蚀环境符合试验条件所规定的全部参数的区域。

不允许冷凝的液珠和试验溶液从箱的上部或上面的试样滴落到下面的试样上。

试样的摆放应不致使彼此间发生保护作用而抵消环境的影响。

试验箱的每立方米容积内容纳的试样总面积不应超过 0.75m^2 。

7.3.2 根据试验方法,试样应采用垂直或与垂直面呈 $15^\circ \sim 30^\circ$ 放置。带焊缝的试样,应将焊缝与试验箱底面垂直或与箱底呈 $15^\circ \sim 30^\circ$ 放置。

试样之间的距离不应小于 20mm ,试样的最下边缘距试验箱底部不应小于 200mm 。

7.3.3 考虑到试验条件,固定试样的夹具应用惰性材料制作,试样应适当固定牢固。

试样与夹具的接触面积应尽可能小。夹具不应导致电偶效应或试样污染。

8 规 程

8.1 试验持续时间

8.1.1 每一试验方法试验的总时间取决于试验目的,受试金属、合金和保护方法的特点,以及所选择的对腐蚀行为的评价标准和方法。

推荐的试验暴露期为:24、48、96、240、480、720、2016h。

8.1.2 应在所有规定的运行条件都符合时才将试样放入试验箱,并从此刻开始记录试验持续时间。

8.1.3 试验被迫中断及定期检查和取出试样的时间,不应计算在试验暴露期内。

8.2 试验期间试样取出和检查的频率

8.2.1 根据试验方案,在试验期间所有试样都应被检查,其中有些应被取出。

8.2.2 定期检查时应从箱内取出试样,检查后再放回原处继续试验。检查时应避免损伤试样。

8.2.3 试验结束后,经试验的试样应立即存放于干燥剂的干燥器内,防止试样发生进一步腐蚀。

8.3 试验后试样的表面处理

试验后试样表面的处理应与所选定的由 9.1 给出的试验结果评定判据相匹配。

9 试验结果的评定

9.1 评定有和无防蚀措施的金属和合金的耐蚀性的判据,主要有:

- a) 试验期间试样外观的变化;
- b) 基体金属或覆盖层首次出现局部腐蚀所经历时间;
- c) 腐蚀缺陷的数量及分布;
- d) 质量变化(见 JB/T 6074);
- e) 尺寸变化(主要是厚度);
- f) 力学、电、光学和其他性能的变化。

9.2 采用何种评定方法,取决于受试金属、合金和防护方法的要求以及试验方法和目的。可采用适当的国家标准,如 GB/T 6461、GB/T 9798 的附录 C 和 GB/T 13452.4,或由试验方案规定的评定方法。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 试验目的;
- b) 试验方法,包括对腐蚀环境的化学成分和试验运行条件的说明;
- c) 试样的标识及描绘(化学成分、形状和尺寸、处理方法:化学的、热的、机械的,覆盖层的类型及其厚度);
- d) 经试验的试样的已知特征;
- e) 试验暴露期;
- f) 试验持续时间及试验循环数;
- g) 试验中试样的放置方法和固定试样所采用的材料;

h) 经试验的试样表面腐蚀变化的评定结果,包括定性和定量的评定。尽可能附上试验试样的照片。

其他数据是否写入试验报告,取列于试验方法和目的,以及所选用的试验结果评定判据。

球墨铸铁管 外表面喷锌涂层

GB/T 17456—1998

前 言

本标准等效采用 ISO 8179 - 1 :1995《球墨铸铁管 外表面锌涂层 第 1 部分 :带装饰层的喷锌涂层》。

本标准与 ISO 8179 - 1 相比主要差别在于 :引用标准有所增加 ,这些引用标准都是参照采用国外先进标准的版本制订的 ,从而保证了本标准体系的完整性及配套性 ,方便了用户 ,增强了本标准的可操作性 ,增加了附录 A 以明确 ISO 2531 :1991 和 ISO 7186 :1996 对球墨铸铁管的定义。

本标准附录 A 是标准的附录。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位 :武汉材料保护研究所、徐州光大新兴铸管有限公司。

本标准主要起草人 :李秉忠、钱鸿基、黄广晶、胡有权、张海成。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合组织。制订国际标准的工作,一般通过 ISO 各技术委员会进行。对技术委员会已确定的有关主题感兴趣的每个成员团体都有权向该委员会提出陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可参与此项工作。在电工标准化的各方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)保持密切合作。

技术委员会采纳的国际标准草案,在 ISO 理事会批准作为正式国际标准之前,先送交各成员团体进行投票表决。参与投票的成员团体至少要有 75% 认可,才可出版为国际标准。

国际标准 ISO 8179 - 1 是由 ISO/TC 5 黑色金属管及金属管件技术委员会下属的 SC 2 铸铁管、管件及其连接件分委员会制订。

ISO 8179 - 1 第一版及 ISO 8179 - 2 第一版取代并注销 ISO 8179 :1985,内容上对后者作了技术修改。

ISO 8179 在总标题“球墨铸铁管 外表面锌涂层”下分以下两部分:

- 第 1 部分:带终饰层的喷锌涂层;
- 第 2 部分:带终饰层的富锌涂层。

中华人民共和国国家标准
球墨铸铁管 外表面喷锌涂层

GB/T 17456—1998

eqv ISO 8179 - 1 :1995

Ductile iron pipes—External zinc - spray coating

1 范 围

本标准提出了球墨铸铁管外表面喷锌的技术要求,适用于对由 GB 13294、GB 13295 及附录 A 定义的离心球墨铸铁管外表面提供保护涂层体系的预制方法,该本系由喷锌涂层及终饰涂层组成。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 13294—1991 球墨铸铁管件(neq ISO 2531 :1986)

GB/T 13295—1991 离心铸造球墨铸铁管(neq ISO 2531 :1986)

GB/T 17459—1998 球墨铸铁管 沥青涂层

3 材 料

锌涂层材料的纯度不低于 99%(m/m),终饰涂层材料为沥青涂料或与锌涂层相容的合成树脂。

4 喷锌涂层

4.1 铸管表面状态

铸管表面应干燥、无灰尘、无任何附着不牢的颗粒或外来物质,如油或脂。

被氧化的或经喷砂清洁的或磨削后的铸管表面均可喷锌,由制造厂家自行决定。

4.2 涂覆方法

锌涂层采用热喷涂工艺制备,即借助喷枪将锌加热到熔融状态并以微滴状喷射到管壁上。

喷涂设备的设计及结构不包含在本标准范围内。

4.3 涂层要求

锌涂层应覆盖整个管外壁,无裸露斑点及附着不牢等缺陷。

只要锌涂层的质量符合 4.4 的要求,允许出现螺旋形外观。

操作造成的已喷锌涂层损伤,只要每平方米面积中累计损伤区域面积不超过 5cm^2 及单个损伤区域的尺寸不超过 5mm ,可认为该涂层质量合格。

较大面积损伤应按 4.6 进行修补。

4.4 锌涂层质量

按 4.5 测定的锌涂层质量的于均值应不小于 $130\text{g}/\text{m}^2$,局部最小值应不小于 $110\text{g}/\text{m}^2$ 。

生产者应目视检查每根管涂层的状况及其均匀性,并应定期按 4.5 描述的方法实测锌涂层质量。

4.5 锌涂层质量的测量

在管子喷锌前,沿管轴向贴一矩形试片于管外壁上,经喷涂及修剪后该试片的最小尺寸应为以下任一种:

a) $250\text{mm} \times 100\text{mm}$;

b) $500\text{mm} \times 50\text{mm}$ 。

锌涂层平均质量可根据试片喷锌前后的质量差用下列公式计算得出:

$$m = \frac{C(m_2 - m_1)}{A}$$

式中 m ——锌涂层平均质量, g/m^2 ;

m_1 和 m_2 ——试片喷锌前、后的质量, g (测量精确到 0.1g);

A ——试片面积, m^2 ;

C ——反映试片表面粗糙度与管表面粗糙度之间差异因素的修正系数,取决于试片材料。当需要出具报告时, C 值应由生产厂家确定并加以说明。

注:对于喷砂钢板或聚酯板, C 值介于 $1.0 \sim 1.2$ 之间(供参考)。

锌涂层均匀性靠对试片目测检查来判定。若不均匀,应在试片涂层较薄的区域切下 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的小片,然后测定锌涂层的最小局部质量。

4.6 锌涂层的修补

未喷到的区域,如被试片遮盖过的区域以及涂层损伤程度超过 4.3 所列的允许范围

的区域均应以修补。可选择下列一种方法：

- a) 喷锌使之符合 4.4；
- b) 涂覆富锌涂料进行修补，其干膜的锌含量(质量)应大于 85%，涂料平均用量不少于 $150\text{g}/\text{m}^2$ 。

5 终饰涂层

铸管喷锌后，应选用符合 GB/T 17459 的沥青涂料或与锌涂层相容的合成树脂作为终饰涂层材料。

涂覆终饰涂层的工艺可由制造厂家选择，如喷涂或刷涂，终饰涂层应均匀覆盖锌涂层，无裸露斑点或附着不牢现象。

终饰涂层干膜的平均厚度应不小于 $70\mu\text{m}$ ，局部最小厚度不小于 $50\mu\text{m}$ 。

终饰涂层干膜厚度可采用下列方法之一进行测量：

- a) 直接测量，用适当测量仪器，如磁性测厚仪，或能显示干、湿膜厚度相互关系的“湿膜”测厚仪直接在管上测量；
- b) 间接测量，试样在涂覆前贴于管壁上，涂覆后选用适当方法如显微镜法、磁性测厚法或类似于 4.5 的称重法测量试样的干膜厚度。

注 测量方法由制造厂家选定。

附录 A

球墨铸铁管及管件公称尺寸

(标准的附录)

A1 压力管道用球墨铸铁管

A1.1 本附录 A1 等效采用 ISO 2531 :1991 相应部分。

A1.2 球墨铸铁管制造工艺

球墨铸铁管采用下列四种工艺之一制造：

- 1) 采用生产线或非生产线的金属模离心铸造；
- 2) 砂模离心铸造；
- 3) 砂模铸造；
- 4) 金属模铸造。

A1.3 最大工作压力和耐压试验

对于不同公称直径(DN)的管实际的试验压力不应超过以下数值：

——DN 100 ~ DN 300 : $p = 10\text{MPa}$ ；

- DN 350 ~ DN 600 ; $p = 8\text{MPa}$;
- DN 700 ~ DN 1000 ; $p = 6\text{MPa}$;
- DN 1200 ~ DN 2000 ; $p = 4\text{MPa}$;
- DN 2200 ~ DN 2600 ; $p = 2.5\text{MPa}$ 。

A2 非压力管道用球墨铸铁管

A2.1 本附录 A2 等效采用 ISO 7186 :1996 相应部分。

A2.2 范围

本标准定义的球墨铸铁管指用于输送自由状态下或压力不高于 0.6MPa 状态下的污水的球墨铸铁管。

如果需要更高的工作压力 ,供货方和定货方需另行商定管子的壁厚。

A3 管件公称尺寸

A3.1 本附录 A3 等效采用 ISO 6708 :1995 相应部分。

A3.2 公称尺寸系列

管件公称尺寸系列如下 :

DN 10 DN 15 DN 20 DN 25 DN 32 DN 40 DN 50 DN 60 DN 65 DN
80 DN 100 DN 125 DN 150 DN 200 DN 250 DN 300 DN 350 DN 400 DN
450 DN 500 DN 600 DN 700 DN 800 DN 900 DN 1000 DN 1100 DN 1200
DN 1400 DN 1500 DN 1600 DN 1800 DN 2000 DN 2200 DN 2400 DN 2600
DN 2800 DN 3000 DN 3200 DN3400 DN 3600 DN 3800 DN 4000

球墨铸铁管 水泥砂浆 离心法衬层 一般要求

GB/T 17457—1998

前 言

本标准等效采用 ISO 4179 :1985《压力和非压力管道用球墨铸铁管 水泥砂浆离心法衬层 一般要求》。

本标准与 ISO 4179 的区别在于 增加了引用标准 ;在第 5 章中增加了关于衬层中砂粒分布规律的说明 ,从而对衬层的要求更为具体 ;增加了附录 A 以明确 ISO 2531 :1991 和 ISO 7186 :1996 对球墨铸铁管的定义。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位 :武汉材料保护研究所、徐州光大新兴铸管有限公司。

本标准主要起草人 :高志、钱鸿基、黄广晶、冯常勤、肖德君。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合组织。制订国际标准的工作,一般通过 ISO 各技术委员会进行。对技术委员会已确定的有关主题感兴趣的每个成员团体都有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可参与此项工作。

技术委员会通过的国际标准草案,先送交各成员团体认可后,才呈 ISO 理事会批准为国际标准,按照 ISO 程序要求至少有 75% 的成员团体投票认可后才可批准。

本国际标准 ISO 4179 由 ISO/TC 5 黑色金属管及金属管件技术委员会组织制订。

ISO 4179 在 1980 年第一次出版。本第二版取消和代替第一版,其中有下列的技术性条款修改:

第 1 条 增加有关 ISO 7186 和一个注释;

第 2 条 增加 ISO 6708 和 ISO 7186;

第 4 条 修改第二段中 50% 的数值;

第 8 条 修改第二段;

表 增加 DN 的 V 组相对应各栏的数据。

中华人民共和国国家标准
球墨铸铁管 水泥砂浆
离心法衬层 一般要求

GB/T 17457—1998

eqv ISO 4179 :1985

Ductile iron pipes—Centrifugal cement mortar
lining—General requirements

1 范 围

本标准规定了 GB/T 13295 及附录 A 定义的压力和非压力管道用球墨铸铁管离心法衬层水泥砂浆的特性、衬层方法、表面状态和最小厚度。

注 如果此衬层用于输送特殊腐蚀性液体,则允许单独地或组合地采用下列方法:

- 增加衬层的厚度;
- 改变水泥的标号;
- 在衬层上增加涂层。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。一标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 175—1992 硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥

GB/T 13295—1991 离心铸造球墨铸管(neq ISO 2531 :1986)

GB/T 14684—1993 建筑用砂

GB/T 17458—1998 球墨铸铁管 水泥砂浆离心法衬层 新拌砂浆的成分检验
(eqv ISO 6600 :1980)

3 材 料

3.1 水泥

衬层用水泥应符合 GB/T 175。

使用水泥的标号可由管子生产厂自行确定,但应告知用户。

3.2 砂子

使用的砂子应具有由细到粗的受控粒度分布;应洁净并应由惰性的、硬的、坚固的和稳定的细颗粒组成。

取样应按 GB/T 14684 进行。

按 GB/T 14684 获得筛分结果,根据此结果绘制砂子粒度曲线,并应满足以下要求:

——细砂(通过尺寸为 0.125mm 的筛孔的砂粒)的质量分数应不大于 50%。

——含有最大直径等于砂浆衬层公称厚度三分之一的砂粒的质量分数应不大于 10%。

——最粗砂(不能通过尺寸最接近于水泥砂浆衬层公称厚度二分之一的筛孔的砂粒)的质量分数不应大于 5%。

含有机杂质和泥土的砂的清洁度,分别按下列方法来考察:

按 GB/T 14684 对有机杂质采用比色法检验(采用此法,砂子应不产生任何更深于标准液的色变)。

按 GB/T 14684 中对优等品的要求检测砂中泥土和其他细颗粒(其尺寸小于 60 ~ 80 μm)的含量。

砂中有机杂质和含泥土物质的质量分数应不大于 2%。

3.3 水

配制砂浆用的水应既不含有害于砂浆的物质,也不含有害于管道中将输送的水的物质。对于能始终满足这一要求的固态矿物颗粒,可允许存在于配制水中。

3.4 砂浆

衬层用砂浆应由水泥、砂子和水配成。

只可采用无害于衬层质量和输送水质量并满足本国家标准对衬层的全部要求的添加剂。

砂浆应充分混匀并具有稳定性,以使衬层致密和匀质。

按质量计砂浆应由至少一份水泥与 3.5 份砂子组成(即质量比 $S/C \leq 3.5$)^①。

4 对衬层基体表面的要求

应从待衬层的表面上除去所有外来物、松散铁鳞或其他任何可能损害金属与衬层间

^① 测定砂子与水泥比(S/C)的方法可参照 GB/T 17458《球墨铸铁管 水泥砂浆离心法衬层 新拌砂浆的成分检验》。

良好结合的物质。

管内表面不应有任何突起高度可能大于衬层厚度 50% 的金属凸瘤。

5 衬 层

采用离心法浇灌砂浆于管内壁形成衬层^①。

除了用砂浆涂敷管体的内表面外,也应用砂浆全部地覆盖与输送水相接触的管线其他部分。

砂浆应无任何空穴或明显的气泡,同时应保证衬层的各部分的密实度最大。砂浆的稠度、离心过程中管子的转速和离心时间均应控制适当,以使衬层中砂子的离析达到最小,并使砂子的粒度从管壁至表面按由粗到细的规律分布。

离心结束后,应在大于 0℃ 的温度下固化衬层。应尽可能缓慢地蒸发砂浆的水分,以避免硬化不良。

可修补有损伤或有缺陷的区域。但应先将损伤的砂浆从该区域清除,然后使用诸如修平刀之类工具抹上新鲜砂浆,修补有缺陷部分,重新获得厚度恒定的连续衬层。修补砂浆的稠度应适宜,如果必要,可加添加剂,以与未损伤的区域粘着良好。

6 衬层厚度

衬层的公称厚度和允许的最小厚度平均值以及允许的局部最小厚度值见图 1 和表 1。

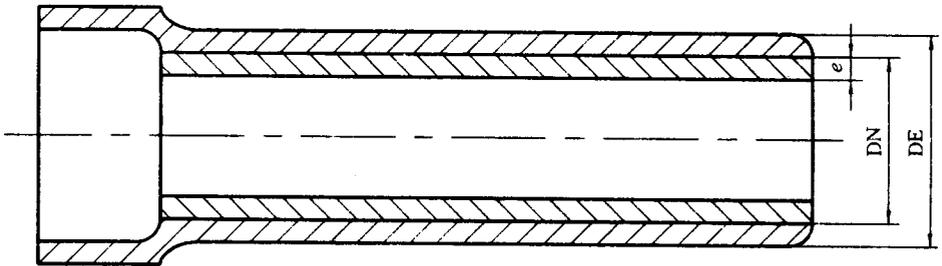


图 1 球墨铸铁管示意图及表 1 中各代号的对应

① 本标准同样也适用于采用离心喷嘴涂覆水泥砂浆衬层的方法。

表 1 水泥砂浆衬层厚度

mm

DN 组别	公称尺寸 ¹⁾ DN	DE	衬层厚度 e			每单位长度 近似质量 ²⁾ kg
			公称的	最小平均值	局部最小值	
I	40	56	3	2.5	1.5 ³⁾	0.8
	50	66				1
	60	77				1.3
	65	82				1.4
	80	98				1.7
	100	118				2.1
	125	144				2.7
	150	170				3.2
	200	222				4.2
	250	274				5.2
300	326	6.3				
II	350	378	5	4.5	2.5	12.3
	400	429				14
	500	532				17.5
	600	635				20.9
III	700	738	6	5.5	3.0	29.3
	800	842				33.4
	900	945				37.6
	1000	1048				41.7
	1200	1255				50
IV	1400	1462	9	8.0	4.0	87.6
	1600	1668				100.1
	1800	1875				112.5
	2000	2082				125
V	2200	2288	12	10.0	5.0	183.5
	2400	2495				200
	2600	2702				216.6

1) 此表等同采用 ISO 6708 相应的表；

2) 此质量是以公称厚度和等于公称尺寸值的内径为依据计算出来的，密度取 2200kg/m^3 ；

3) 根据现有技术文献，认为局部最小值为 1.5mm 足以保证管子防腐蚀。

管端的衬层可以低于最小厚度值。在管端修切边缘长度应尽可能小，在任何情况下其长度都应不大于 50mm 。

7 衬层厚度的测量

衬层厚度可采用在刚离心衬层的砂浆上插入钢针的方法进行测量,也可采用无损测量法测量硬化的砂浆。

衬层厚度测量应在管子的两头进行,每头至少要在一个垂直于轴线的横截面上测量。

每个截面应距管端至少 200mm。应取相互间隔 90°的四个点进行测量。

衬层厚度所测得的数值,应精确到 0.1mm。

在管子上测得的任一点衬层厚度,应不小于表 1 中所给的最小值。

每个横截面测得四点的算术平均值,应不小于表 1 中规定的最小平均值。

8 硬化衬层的表面状况

水泥砂浆衬层的表面应均匀平滑,允许单个的彼此孤立的砂粒不太明显地呈现于衬层表面。

衬层应无脆散性,亦应无可能使衬层某一点的局部厚度减薄到小于表 1 中规定的最小值的沟纹或波纹。

由于衬层收缩作用而形成的裂缝是不可避免的。此类裂缝及可能由于生产或运输原因造成的孤立裂缝,其允许宽度不大于 0.8mm。

衬层的结构与离心的工艺有关。

衬层表面形成细的砂子和水泥薄层,可延伸到大约占砂浆总厚度的四分之一。

9 试验条件

本标准中规定的各项检验应按以下条件进行。

9.1 砂子

一般可以认可,对于每一供应源,以相当于一星期生产所需的砂量作为平均样本,来测定砂的粒度曲线。

只允许以有代表性的月生产所需的砂量作为平均样本来检验砂中有机杂质及泥土物质的量。

上述两项检验的频率可随来料的规律性而变化,特别是供应源发生变化,或发现同一供应源的供砂不规律时,应提高检验频率,至少是暂时提高检验频率。

9.2 衬层厚度

衬层厚度应至少在每一班和每台离心机组所生产的每种直径的管子中检查一根。

9.3 衬层外观

每根管子均应检查衬层外观,要特别注意衬层的表面状况和端部衬层的修切状况。经此检查后认为必要的任何修补,应按第5章规定的方法进行。

附录 A

压力管道和非压力管道用球墨铸铁管

(标准的附录)

A1 压力管道用球墨铸铁管

A1.1 本附录 A1 等效采用 ISO 2531 :1991 相应部分。

A1.2 球墨铸铁管制造工艺

球墨铸铁管采用下列四种工艺之一制造:

- 1) 采用生产线或非生产线的金属模离心制造;
- 2) 砂模离心铸造;
- 3) 砂模铸造;
- 4) 金属模铸造。

A1.3 公称尺寸

公称尺寸根据 ISO 6708 的规定实施(见表 1)。

A1.4 最大工作压力和耐压试验

实际的试验压力不应超出以下数值:

- DN 40 ~ DN 300 : $p = 10\text{MPa}$;
- DN 350 ~ DN 600 : $p = 8\text{MPa}$;
- DN 700 ~ DN 1000 : $p = 6\text{MPa}$;
- DN 1200 ~ DN 2000 : $p = 4\text{MPa}$;
- DN 2200 ~ DN 2600 : $p = 2.5\text{MPa}$ 。

A2 非压力管道用球墨铸铁管

A2.1 本附录 A2 等效采用 ISO 7186 :1996 相应部分。

A2.2 范围

本标准定义的球墨铸铁管指用于输送自由状态下或压力不高于 0.6MPa 状态下的污水的球墨铸铁管。

如果需要更高的工作压力,供货方和定货方需另行商定管子的壁厚。

球墨铸铁管 水泥砂浆离心法衬层 新拌砂浆的成分检验

GB/T 17458—1998

前 言

本标准等效采用 ISO 6600 :1980《球墨铸铁管 水泥砂浆离心法衬层 新拌砂浆的成分检验》。

本标准与 ISO 6600 的区别是增加了附录 A ,以明确 ISO 2531 :1991 对球墨铸铁管的定义。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位 :武汉材料保护研究所、徐州光大新兴铸管有限公司。

本标准主要起草人 :高志、钱鸿基、黄广晶、肖德君、冯常勤。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合组织。制订国际标准的工作一般通过 ISO 各技术委员会进行。对技术委员会已确定的有关主题感兴趣的每个成员团体都有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可参与此项工作。

技术委员会通过的国际标准草案,先送交各成员团体认可后,才呈 ISO 理事会批准为国际标准。

本国际标准 ISO 6600 由 ISO/TC 5 黑色金属管及金属管件技术委员会组织制订。并已于 1979 年 3 月分发到各成员团体。

下列国家成员团体已经认可:

澳大利亚	印度	波兰
奥地利	以色列	罗马尼亚
比利时	意大利	南非
加拿大	南朝鲜	西班牙
塞浦路斯	利比亚	瑞士
捷克斯洛伐克	墨西哥	土耳其
芬兰	荷兰	英国
法国	菲律宾	美国

没有成员团体表示不赞同本文件。

中华人民共和国国家标准
球墨铸铁管 水泥砂浆离心法衬层
新拌砂浆的成分检验

GB/T 17458—1998

eqv ISO 6600 :1980

Ductile iron pipes—Centrifugal cement mortar lining
—Composition controls of freshly applied mortar

1 范 围

本标准规定了水泥砂浆的成分检验方法。这类水泥砂浆按 GB/T 17457《球墨铸铁管 水泥砂浆离心法衬层 一般要求》的要求配制。

本标准适用于由附录 A 所定义的压力输水用球墨铸铁管及 GB 13295 所定义的离心铸造球墨铸铁管的内表面离心衬层。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 13295—1991 离心铸造球墨铸铁管(neq ISO 2531 :1986)

GB/T 17457—1998 球墨铸铁管 水泥砂浆离心法衬层 一般要求(eq. ISO 4179 :1985)

3 新拌砂浆的成分检验

3.1 总则

本标准定义的成分检验包括对用于离心衬层的新拌砂浆的成分比 S/C (砂的质量与水泥质量之比)及 E/C (水的质量与水泥的质量之比)的测定。

用作测定的砂浆试样应在实施离心法衬层后 15min 内从管内的衬层上采样。

考虑到离心衬层方法所引起的砂浆中较重成分的偏析及衬层不均匀质的现象,取出的

试样应对总衬层厚度具有必要的代表性。

3.2 S/C 比例的测定

3.2.1 测定设备

本测定需要的设备如下：

- 一个具有 0.16mm 筛孔的筛子或一个筛孔尺寸与之最接近的标准化筛子；
- 一个与筛子直径相同的容器；
- 一台台秤。

3.2.2 预标定

测定 S/C 比例必须按以下程序进行预标定；

- 用上述筛子过筛 500g 干沙；
- 称出通过筛孔的细沙质量，求出这部分细沙质量占干沙质量的百分数 s 。

3.2.3 砂浆的成分检验

S/C 比例的检验按如下程序进行：

- 称取 500g 水泥砂浆；
- 将筛子放于容器上，并将砂浆倾入筛内；
- 使用流水筛分砂浆，直至筛内所残存的沙子被清洗干净为止；
- 将水泥与随着流水筛下的那部分细沙收集于容器内；
- 使其沉淀约 1h，再吸去容器内净水；
- 干燥并称出残存于筛上的沙子的质量 S' ，干燥并称出收集于容器内的细沙和水泥的混合质量 P ；
- 各成分的份数计算如下：

$$\text{沙子} : S = \frac{S'}{(100\% - s)} \quad (1)$$

$$\text{水泥} : C = P - (S - S') \quad (2)$$

- 联立(1)和(2)算出水泥砂浆的 S/C 比例。

3.3 E/C 比例的测定

计算 E/C 比例必须先测定 S/C (见 3.2) 及 E/M (水质量与干燥后的砂浆质量之比) 按下式：

$$\frac{E}{C} = \frac{E}{M} \left(1 + \frac{S}{C} \right) \quad (3)$$

E/M 的测定可用以下两种方法之一进行。

3.3.1 干燥法

本方法的原理在于由新拌砂浆试样与干燥后的砂浆试样的质量差来确定水含量。

此测定所需的器具如下：

- 一个长柄锅形容器；
- 一把长钢铲；
- 一台台秤；
- 1000mL 甲基化酒精。

测定程序如下：

- 取已称重的长柄锅形容器

质量 = 空锅质量 = m_0 ；

- 将已知量(例如 500g)新拌砂浆放入锅内并再称重

质量 = 锅质量 + 新拌砂浆质量 = m_1 ；

- 加 250mL 甲基化酒精并用长钢铲充分搅匀；

- 点燃甲基化酒精并不停缓慢搅动 必须注意不得出现任何溢出现象；

- 熄灭火焰 冷却 然后加入 100mL 甲基化酒精 混匀并点燃；

- 再称重

质量 = 锅质量 + 干燥后的砂浆质量 = m_2 ；

- 由这些不同的称重量导出以下份数：

水的质量 : $E = m_1 - m_2$

干燥后的砂浆质量 : $M = m_2 - m_0$

按下式计算 E/M 比值：

$$E/M = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \quad (4)$$

- 由公式(3)算出 E/C 比值。

3.3.2 二甲苯^① 蒸馏法

本方法的原理是测量新拌砂浆试样在添加二甲苯后的蒸馏过程中所收集的水量。

本测量所需要的器具如下：

- 一套蒸馏装置，
- 一只容积在 200mL 左右的量筒；
- 一台台秤；
- 大约 150mL 二甲苯(工业用,不应含水)。

① 本标准使用的二甲苯指由邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯组成的混合物。

测量程序如下：

——取一个已称重的蒸馏瓶

质量 = 空瓶质量 = m_0 ；

——将已知量(约 100g)的新拌砂浆放入瓶内并再称重

质量 = 瓶质量 + 新拌砂浆质量 = m_1 ；

——加约 120mL 的二甲苯入瓶内并进行蒸馏；

——将水及二甲苯混合液收集于量筒内。待水由二甲苯中分离后，读出下层收集的水量 E ；

——得到收集的水量 E 与干砂浆质量 M 的关系：

$$M = (m_1 - m_0) - E$$

——用以下公式计算 E/M 比值：

$$\frac{E}{M} = \frac{E}{(m_1 - m_0) - E} \quad (5)$$

——用公式(3)算出 E/C 比值。

附录 A

压力管道用球墨铸铁管

(标准的附录)

A1 本附录等效采用 ISO 2531:1991 相应部分。

A2 球墨铸铁管制造工艺

球墨铸铁管采用下列四种工艺之一制造；

1) 采用生产线或非生产线的金属模离心铸造；

2) 砂模离心铸造；

3) 砂模铸造；

4) 金属模铸造。

A3 公称尺寸

公称尺寸根据 ISO 6708 的规定实施(参见 GB/T 17457—1998《球墨铸铁管 水泥砂浆离心法衬层一般要求》中的表 1)。

A4 最大工作压力和耐压试验

实际的试验压力不应超出以下数值：

——DN 40 ~ DN 300 : $p = 10 \text{ MPa}$ ；

——DN 350 ~ DN 600 ; $p = 8 \text{ MPa}$;

——DN 700 ~ DN 1000 ; $p = 6 \text{ MPa}$;

——DN 1200 ~ DN 2000 ; $p = 4 \text{ MPa}$;

——DN 2200 ~ DN 2600 ; $p = 2.5 \text{ MPa}_o$

球墨铸铁管 沥青涂层

GB/T 17459—1998

前 言

本标准等效采用德国标准 DIN 30674 part4 :1983《球墨铸铁管 沥青涂层》。

球墨铸铁管沥青涂层是指采用喷涂、滚涂或刷涂等方法在球墨铸铁管内、外壁上形成的沥青覆盖层。

沥青涂层作为防护漆膜,通常用作锌涂层的面漆(见 GB/T 17456—1998《球墨铸铁管 外表面喷锌涂层》)或单独使用,也可用作水泥砂浆涂层上的面涂层(见 GB/T 17457—1998《球墨铸铁管 水泥炒泵离心法衬层 一般要求》)。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:武汉材料保护研究所、徐州光大新兴铸管有限公司。

本标准主要起草人:张少山、钱鸿基、黄广晶、黄明华、戴国宾。

中华人民共和国国家标准

球墨铸铁管 沥青涂层

GB/T 17459—1998

Ductile iron pipes—Bitumen coating

1 范 围

本标准规定了球墨铸铁管壁涂装的平均厚度为 0.07mm 沥青涂层的要求及测试方法,球墨铸铁管符合 GB/T 13295 或 GB/T 13294,用于地下管道。

注:根据 GB/T 17457—1998《球墨铸铁管 水泥砂浆离心法衬层 一般要求》,球墨铸铁管的水泥砂浆衬层如用于输送特殊腐蚀性液体时,允许在水泥砂浆衬层上增加涂层。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 1725—1979 涂料固体含量测定法
- GB/T 1728—1979 漆膜、腻子膜干燥时间测定法
- GB/T 1747—1979 涂料灰分测定法
- GB/T 2294—1997 焦化固体类产品软化点测定方法
- GB/T 4509—1984 石油沥青针入度测定法
- GB/T 5208—1985 涂料闪点测定法 快速平衡法(neq ISO 3679 :1983)
- GB/T 13294—1991 球墨铸铁管件(neq ISO 2531 :1986)
- GB/T 13295—1991 离心铸造球墨铸铁管(neq ISO 2531 :1986)
- QJ 990.3—1986 涂层试验方法 涂层厚度检验方法

3 定 义

本标准所述沥青指含填料的沥青熔体。

4 表示方法

球墨铸铁管的沥青涂层表示为 沥青涂层 GB/T 17459。

5 要 求

5.1 对待涂管表面要求

待涂管表面应无锈、无渣、无尘、无油、无脂、无雾。

5.2 对基本材料的要求

5.2.1 卫生要求

与饮用水接触的涂层材料应符合国家公共卫生规范的要求。

5.2.2 涂层材料

涂层材料应满足表 1 所列要求。

表 1

性 质	沥青涂料要求	测试依据条文
挥发余物的软化点(环或球)	$\geq 100^{\circ}\text{C}$	6.3.1
挥发余物在 25℃的针入度,以 0.1 mm 计	≤ 10	6.3.2
闪点	$\geq 21^{\circ}\text{C}$	6.3.3
表面干燥时间	$\leq 2\text{h}$	6.3.4
固体份	$\leq 65\%$ (质量分数)	6.3.5
灰份	40% ~ 50%(质量分数)	6.3.6

5.2.3 填料

5.2.3.1 概述

所使用的填料须对涂层的耐腐蚀性能无有害影响。其测试方法见 6.1。

5.2.3.2 细度

填料的选择须确保涂层材料能采用无气喷涂。其测试方法见 6.3.7。

5.3 最终涂层要求

5.3.1 涂层厚度

10次测试平均值不小于 0.07mm,任何点的值不小于 0.05mm。其测试方法见

6.4.2。

5.3.2 垂弛度试验

涂层不应看到垂弛趋势。其测试方法见 6.4.3。

6 测 试

6.1 测试要求

所有测试应由制造商和公认的测试机构执行。需要时,应按 5.2 所列的涂层材料要求进行验证(例如由材料供应者提供证明)。

管子制造者应保证球墨铸铁管的表面符合 5.1 的要求并保证涂膜厚度符合 5.3.1 的要求。

填料应符合 5.2.3 的要求。填料是否符合该要求,应由材料供应者提供证明。

在大批生产前,应用无气喷涂试喷,以证实填料的颗粒细度满足要求,如 5.2.3.2 所述,并证明可实现 5.3.2 所列要求。

6.2 测试报告

测试报告中应包括如下内容:

- 所依据的标准;
- 采用的测试仪器或设备;
- 测试项目及获得的测试数据及相关因素;
- 测试者签署及盖章;
- 其他需列入测试报告的内容。

6.3 涂层材料测试

6.3.1 软化点测试

挥发余物的软化点应按 GB/T 2294 测定。

挥发余物生成于测试固体份含量的过程中。

6.3.2 针入度测试

挥发余物的针入度应按 GB/T 4509 测定。

挥发余物生成于按 GB/T 1725 测试固体份含量过程中。

6.3.3 闪点测试

闪点应按 GB/T 5208 测定。

6.3.4 表面干燥时间测试

按 GB/T 1728 测试所需的表面干燥时间。

6.3.5 固体份含量测试

固体份含量应按 GB/T 1725 测定。

6.3.6 灰份含量测试

灰份含量应按 GB/T 1747 测定。如果填料含碳酸盐,应在点火后与碳酸铵一起低温加热来减少碳酸盐。

6.3.7 细度测试

为弄清填料的细度是否满足要求,应使涂层材料在不加稀料的条件下,于 20℃ 进行无气喷涂试验。

6.4 最终涂层测试

6.4.1 涂层表面应平整光滑,无气泡、针眼等明显外观缺陷。

6.4.2 涂层厚度

推荐使用无损厚度测试装置(见 QJ 990.3),测量涂层的厚度和均匀性。

6.4.3 垂弛度测试

垂弛度测试,应使用银青铜标记点标在尺寸为 DN100mm×200mm 的具有固化涂层的一段管子上,作为试件的这段管子应取自连续产品管。用钻有小孔的模板围绕试验管的整个圆周,通过模板上的小孔进行标记。从距试验管边缘 10mm 处开始,以垂直和水平间距均为 50mm 进行标记。模板用 0.05~0.1mm 厚的铜片制成,所钻小孔的孔径为 2mm,孔按所要求的间距排列。模板除去,标记点干燥后,试验管应垂直放置在强制吹风干燥炉内,承受 100℃ 温度达 24h,随后冷却到室温。再用模板可测得标记点的任何垂弛。

7 标 记

除非另有协议,如果管子唯一遵循本标准进行涂覆,则应在管子上标示至少包含下述内容的、永久的、容易见到的标记:

- 涂层的制造者和(或)注册商标;
- GB/T 17459 沥青涂层。

只有在工厂按本标准测试的前提下,才允许按照 GB/T 17459 进行标记。

化学转化膜

铝及铝合金上漂洗和不漂洗铬酸盐转化膜

GB/T 17460—1998

前 言

本标准等效采用 ISO 10546 :1993《化学转化膜 铝及铝合金上漂洗和不漂洗铬酸盐转化膜》。与 ISO 10546 相比,有以下改动:

- 1.“范围”按照国家标准的规定编写。
- 2.在“定义”部分中增补了部分词条,以使标准中内容表达准确易理解。
- 3.“表面准备”中增加“基体材料”,因为基体材料虽然对膜层质量影响较小,但对产品外观却有很大影响。
- 4.取消“膜层要求”中的“电绝缘性能”。因该部分内容并无具体技术指标,故将该部分内容和相关其他内容写入“铬酸盐膜的特性”。
- 5.将“膜层要求”中的“膜层鉴定”单列为第9章。

本标准的附录 A、附录 B 是提示的附录。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:武汉材料保护研究所。

本标准参加起草单位:广东兴发铝型材集团公司、大冶有色金属公司彩色铝型材厂。

本标准主要起草人:陈溯、陈洪再、苗新楚、刘石明、杨激文、沈文莹、胡水洋。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合。制订国际标准的工作,一般通过 ISO 各技术委员会进行,各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权参加该委员会。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织,也可以参加工作。在电工标准化的各方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)密切合作。

技术委员会通过的国际标准草案先送各成员团体投票。参与投票的成员团体至少要有 75% 认可,才可出版为国际标准。

国际标准 ISO 10546 由 ISO/TC 107 金属和其他无机覆盖层技术委员会 SC8 化学转化膜分委会制订。

本国际标准的附录 A 和附录 B 是提示的附录。

中华人民共和国国家标准
化学转化膜 铝及铝合金上漂洗和
不漂洗铬酸盐转化膜

GB/T 17460—1998

eqv ISO 10546 :1993

Chemical conversion coatings—Rinsed and
non - rinsed chromate conversion coatings on
aluminium and aluminium alloys

1 范 围

本标准规定了有关铝及铝合金上漂洗和不漂洗铬酸盐转化膜的特性、成膜方法、技术要求、抽样试样、分类和膜层鉴定。

本标准适用于挤压铝制品、铸铝件和铝卷材(带材、线材)等的表面化学转化处理。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 2423.3—1993 电工电子产品基本环境试验规程 试验 Ca :恒定湿热试验方法

(eqv IEC 68 - 2 - 3 :1969)

GB/T 3138—1995 金属镀覆和化学处理与有关过程术语(eqv ISO 2079 :81 ,neq ISO 2080 :81)

GB/T 9286—1988 色漆和清漆 漆膜的划格试验(eqv ISO 2409 :1972)

GB/T 9792—1988 金属材料上的转化膜 单位面积上膜层质量的测定 重量法
(eqv ISO 3892 :1980)

GB/T 10125—1997 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验(eqv ISO 9227 :1990)

GB/T 12609—1990 电沉积金属覆盖层和有关精饰计数抽样检查程序(eqv ISO

4519 :1980)

3 定 义

本标准除采用 GB/T 3138 的术语和定义外,还采用以下定义。

3.1 铬酸盐转化处理 chromating

将工件放在含六价铬的溶液中处理,使表面形成一层很薄的钝态含铬保护膜的过程。

3.2 铬酸盐转化膜 chromate conversion coating

经铬酸盐转化处理的工件生成的钝态含铬保护膜,简称为铬酸盐膜。本标准中,若无特别指明,铬酸盐膜应是不含磷酸盐的铬酸盐膜和铬酸盐-磷酸盐膜的总称。

3.3 漂洗铬酸盐膜 rinsed chromate coating

干燥前先在水中漂洗的铬酸盐膜。该类型膜层一般应用于挤压铝制品、铸铝和卷材(带材、线材)。

3.4 不漂洗铬酸盐膜 non-rinsed chromate coating

铬酸盐转化处理后,不经水漂洗,直接干燥的铬酸盐膜。这种特殊类型膜层通常应用于需要随后立即涂漆或附着其他涂层的铝薄板卷材,有时被称为卷材膜。

4 铬酸盐膜的特性

铬酸盐膜对基体材料具有防蚀作用,也可作为其他覆层的底层。

绿色铬酸盐-磷酸盐膜存放较长时间,通常在室温下经1~2个月之后,可获得最佳耐蚀性能。

铬酸盐转化膜的接触电阻值较阳极氧化膜低且随单位面积膜层质量的增加而增大。

无色、淡黄或淡绿彩虹色铬酸盐层,膜层厚度较小,接触电阻值较低,且随单位面积膜层质量的增加,接触电阻值增加很小。

深棕、深黄或深绿色膜,膜层厚度较大,接触电阻值较大,且随单位面积膜层质量的增加,接触电阻值增加也较明显。

5 铬酸盐膜成膜方法

5.1 表面准备

5.1.1 基体材料

基体材料上应尽量没有可见的缺陷,如起泡、空洞、槽痕、非金属夹杂、小坑、多孔性

等。否则会有损于铬酸盐膜外观和使用性能。

5.1.2 表面要求和预处理

待处理工件表面应清洁,基本无氧化物,结疤和诸如金属切屑、磨尘、油、脂、润滑剂、手汗和不利于最后精饰的任何其他污物。因此,工件在铬酸盐转化处理前必须清洗,必要时还应酸蚀。表面应先除尽未反应可溶性盐类,才可进行不漂洗铬酸盐转化处理。

5.2 铬酸盐转化处理工序

铬酸盐转化处理所需工序取决于待处理工件的表面状态,所采用的铝合金种类,以及工件的外观要求。附录 B(提示的附录)图 B1 所示为推荐的各种处理工序的选择方案。

5.3 铬酸盐转化处理说明

非铝金属材料不得与铝和铝合金材料在同一铬酸盐转化处理溶液中处理,以免原电池腐蚀。

铬酸盐转化处理通常采用浸渍(搅拌或不搅拌)、喷淋、滚动或涂抹等技术实现。采用的这些技术应符合所采用的铬酸盐转化处理工艺的操作规程。铬酸盐转化处理溶液通常是酸性的,含有六价铬和/或三价铬的盐以及可以对膜层外观和硬度产生各种影响的其他一些组分。因此,转化膜类型和颜色决定于铬酸盐转化处理溶液的组成,但它们也受溶液 pH 值、温度、处理时间、溶液搅拌以及被处理合金的特性和表面状况的影响。

漂洗铬酸盐转化膜最后必须有一道水洗。如果漂洗铬酸盐转化膜作为附加覆盖层的底层,则表面应在电导率低于 $100\mu\text{s}/\text{cm}$ 的纯水中漂洗。如果在铬酸盐转化处理工序后是用热水作最后的漂洗,则漂洗的时间必须尽可能短,以防止六价铬溶解。干燥温度(在工件表面测量),对于铬酸盐膜(不含磷酸盐)不应超过 65°C ,而对铬酸盐-磷酸盐膜不应超过 85°C ,以免过度脱水。

不漂洗铬酸盐膜的干燥应根据生产厂家的规程执行。

如果铬酸盐转化膜是作为漆膜底层,涂漆前的干燥应分两步进行:不超过 65°C 的预干燥和在 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的第二次干燥,以便获得最佳的附着性。

注:在 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 温度下热处理会影响不涂漆区的耐蚀性。

6 膜层的技术要求

6.1 说明

铬酸盐转化膜随着逐渐脱水时效而变硬。因此,处理后 24h 内不要触及或触摸要小心,任何测试(包括腐蚀试验)都应在 24h 之后进行。

6.2 附着性

膜层应附着、不起粉。目前尚无有实效的测量铝上铬酸盐转化膜的附着性方法。但

是,可以通过测量涂覆于铬酸盐膜上的第二层有机膜的附着性来估计该铬酸盐膜的附着性。按照规定,铬酸盐转化膜应通过 GB/T 9286 规定的有机膜层附着性试验。

6.3 耐蚀性

如果进行 GB/T 10125 中规定的中性盐雾试验,三片单独的试样(见第 7 章)经表 1 所列时间暴露后,肉眼可见的孤立的点或坑总数不应超过 8 个,每个点或坑的直径不应大于 1mm,每单个试样表面上的孤立的点或坑数不应超过 5 个,点或坑的直径应不大于 1mm。距试样边缘 10mm 以内的点不计。还可采用 GB/T 2423.3 中规定的试验方法。

表 1 相对耐蚀性

类别 ¹⁾	暴露时间 ²⁾		
	不能热处理的锻铝合金	能热处理的合金及公称硅含量 $\leq 1\%$ 的铸造铝合金	公称硅含量 $> 1\%$ 的铸造铝合金
1	500	336	48
2	250	168	24
3	168	120	12

- 1) 类别号按传统习惯确定,不反映耐蚀性的等级。规定的暴露时间仅针对无附加膜的铬酸盐膜表面。该试验未给出另覆有有机膜的表面性能资料。
- 2) 暴露时间反映出不同合金上的各种类型膜的相对耐蚀性,但中性盐雾试验中表现出的耐蚀性和使用中的耐蚀性能之间没有直接的关系。

6.4 单位面积膜层质量

转化膜表面单位面积膜层质量应符合表 2 中所列值,采用 GB/T 9792 中规定的方法测定。

膜层质量较大并不一定都好,这尤其表现于用作底层时的情况。

7 抽样和试样

除非另有规定,否则应采用 GB/T 12609 的抽样方法抽样。

试样应与其代表的工件具有相同的合金成分和表面状态,其尺寸应为 100mm × 150mm。

8 分 类

精饰膜分为 6 个类别,其最重要特性见表 2。

采用铬酸盐转化处理(不含磷酸盐),可以得到多种类型,不同用途的膜层(1~3 类),

例如从膜层厚度上大致分为三个区域的膜层：耐蚀性能最好的棕色厚膜，适于作有机膜底层的黄色中等厚度膜或导电性能最好的无色薄膜。黄色膜颜色从金黄色到彩虹淡黄色。

采用铬酸盐-磷酸盐转化处理，得到的膜层（4~6类）颜色从绿色到彩虹淡绿色。

作业者很难保证所得到的铬酸盐转化膜的颜色与期望的一致，可采用染色法解决这个问题。但是只有膜层质量大于 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 的铬酸盐膜才可染色。染色对膜层耐蚀性能影响不大。膜层的颜色及其均匀性，因合金种类，工件表面状况而异。表面上的彩虹色以及区域间颜色深浅存在差别是正常的。

表 2 铬酸盐膜的分类

类别	外观	单位面积膜层质量 g/m^2	腐蚀防护
1	棕色	1.3~3	耐蚀性最好，一般用作最后的精饰
2	黄色	0.2~1.3	中等耐蚀性，用作涂料底层和与橡胶粘合
3	无色	0.05~0.2	作装饰，微弱的耐蚀性，绝缘性能差
4	绿色	2~5	中等耐蚀性，用作涂料底层和与橡胶粘合
5	淡绿色	0.2~2	
6	无色	0.05~0.2	

注：类别号按传统习惯确定，和耐腐蚀程度没有关系。膜层质量应按 GB/T 9792 中的规定进行测量。

9 膜层鉴定

转化膜中铬的存在和膜的类别可通过目察以及附录 A（提示的附录）中所述的试验鉴定。

9.1 铬酸盐膜（不含磷酸盐 1~3 类）

采用 A2 和 A3 中所述试验方法鉴定，如测定出膜层中含有铬，不含磷酸盐，则可鉴定该膜层为铬酸盐膜（不含磷酸盐）。

9.2 铬酸盐-磷酸盐膜（4~6 类）

采用 A2 和 A3 中所述试验方法鉴定，如测定出膜层中含磷酸盐和铬，不含锌，可鉴定该膜层为铬酸盐-磷酸盐膜。本试验中测定膜层中是否含锌，是为了将铬酸盐-磷酸盐膜与阳极氧化膜或锌系磷酸盐膜区别开来。

附录 A
膜层组成的定性试验
(提示的附录)

A1 试剂

试验过程中只允许使用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

A1.1 5%(质量比)氢氧化钠(NaOH)溶液。

A1.2 20%(质量比)氢氧化钠(NaOH)溶液。

A1.3 30%(质量比)过氧化氢(H_2O_2)溶液。

A1.4 10%(质量比)醋酸(CH_3COOH)溶液。

A1.5 10%(质量比)硝酸铅($Pb(NO_3)_2$)溶液。

A1.6 65%(质量比)浓硝酸(HNO_3)溶液($\rho_{20} \approx 1.4 g/cm^3$)。

A1.7 38%(质量比)硝酸(HNO_3)溶液,可由浓硝酸(A1.6)与水按1:1体积混合制得。

A1.8 钼酸铵试剂

88.5g 钼酸铵($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$),加含25%(m/m NH_3)的氨水溶液34mL和240g 硝酸铵(A1.9),混合溶于水,摇匀,稀释至1L。

A1.9 硝酸铵(NH_4NO_3)。

A1.10 25%(质量比)盐酸(HCl)溶液。

A1.11 5%(质量比)亚铁氰化钾($K_4Fe(CN)_6$)溶液。

A1.12 25%(质量比)硫酸(H_2SO_4)溶液。

A1.13 0.5%(质量比)酚酞($C_{20}H_{14}O_4$)溶液,溶剂为乙醇。

A2 铬的测定

加5mL 过氧化氢溶液(A1.3)于50mL 氢氧化钠溶液(A1.1)中,处理表面积约为 $300cm^2$ 的试样。将 $50 \sim 60^\circ C$ 的该溶液浇遍试样,不断重复直至膜层完全褪去,将得到的溶液倒出,煮沸,直至过氧化氢全部分解(大约 $5 \sim 6min$),冷却,用硝酸铅溶液(A1.5)沉淀。

如有黄色沉淀,则表示存在六价铬。采用这种方法可测出的总铬的最小量约为每平方米表面5mg。

A3 磷酸盐的测定

为了测定铬酸盐膜层中是否存在磷酸盐,所取待测试样的表面积约为 $100cm^2$ 。用

100mL 氢氧化钠溶液(A1.1)在 80~90℃下处理该试样,直至膜层完全溶解,或者至少要至表面已明显腐蚀。将得到的溶液过滤,取 25mL 滤液用硝酸溶液(A1.7)酸化,然后加入 10mL 钼酸铵试剂(A1.8)和 5g 硝酸铵(A1.9)。将溶液静置至少 15min。

如有黄色沉淀,则表示存在磷酸盐。采用这种方法可测出的磷酸盐的最小量约为每平方米表面 40mg 五氧化二磷。

A4 锌的测定

为了测定膜层中是否含锌,所取待测试样的表面积约为 100cm²。用 50mL 硝酸溶液(A1.6)在室温下处理该试样,直至膜层完全溶解,或至少要至表面已明显腐蚀。将得到的溶液用玻璃棉过滤,取 25mL 滤液用氢氧化钠溶液(A1.2)中和直至酚酞指示剂(A1.13)变红。然后将溶液加入大约 10 滴硫酸溶液(A1.12),使其呈弱酸性。

在加入 5mL 亚铁氰化钾溶液(A1.11)后,如有绿白色沉淀,则表示存在有锌。采用这种方法可测出锌的最小量约为每平方米表面 20mg 锌。

附录 B
处理工序的选择方案
(提示的附录)

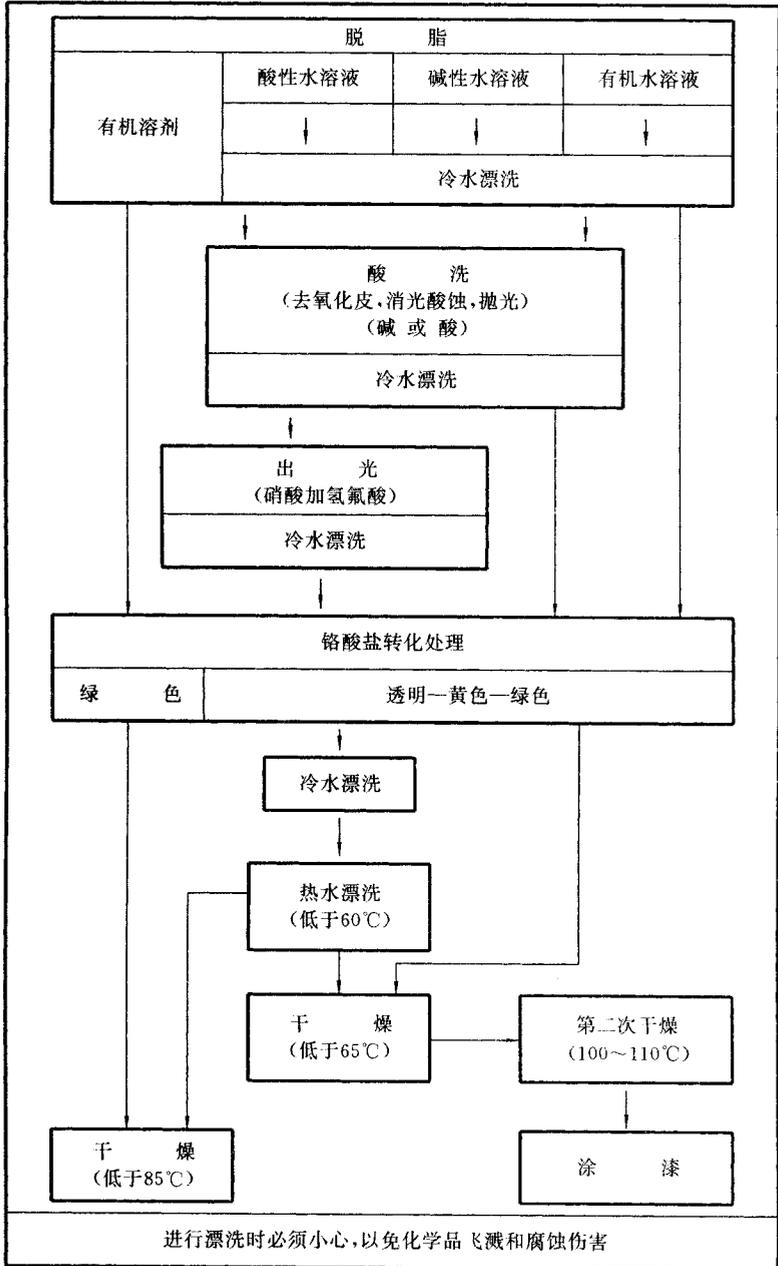


图 B1 铝及铝合金铬酸盐转化处理工序

金属覆盖层 锡 - 铅合金电镀层

GB/T 17461—1998

前 言

本标准等效采用 ISO 7587 :1986。

本标准对 ISO 7587 作了如下方面的修改与补充：

——在标准名称中增加了引导要素“金属覆盖层”，省略了原有的补充要素“规范和试验方法”，使主题较原名称更明确突出；

——省略了“0 引言”，将其内容分别放在各有关章条的注里；

——在第 2 章省略了原标准引用的 ISO 2859，因另一引用标准 ISO 4519 里已经含有该引用标准的内容，以避免出现重复；

——在第 3 章增加了“基本测量面”的定义；

——在附录 A 中将盖氏漏斗发生保护气的装置方法作为主要的方法，而原有钢瓶装保护气的装置方法列入注里作为备选方法，并补充了钢瓶装保护气装置的接法，同时取消了通入保护气用镍蛇形管的特别规定，使实际操作更切实可行；

——在附录 B 中补充了合金比非 60/40 的锡 - 铅镀层平均厚度的计算公式；

——另外，在第 1 章、第 5 章、10.2、10.5 和 B0.2.1 中略作了一些必要的补充，使表达更完整明晰。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 都是标准的附录；

本标准的附录 D 是提示的附录。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属和非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：武汉材料保护研究所。

本标准参加起草单位：广东东莞金晖电镀厂。

本标准主要起草人：谢锐兵、林云峰、潘德荣、杨明安、秦维。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合机构。制订国际标准的工作,一般通过 ISO 各技术委员会进行。各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可以参加此项工作。

技术委员会通过的国际标准草案,在 ISO 理事会采纳为国际标准之前,先送各成员团体认可,按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可才算通过。

国际标准 ISO 7587 由 ISO/TC 107 金属和其他非有机覆盖层技术委员会制定。

使用者应当注意,所有国际标准都会被修订。因此,除非另有说明,本国际标准所参考的其他国际标准都是其最新版本。

中华人民共和国国家标准
金属覆盖层 锡 - 铅合金电镀层

GB/T 17461—1998

eqv ISO 7587 :1986

Metallic coatings—Electroplated coatings of tin - lead alloys

1 范 围

本标准规定了含锡量范围为 50% ~ 70%(质量比)的锡 - 铅合金电镀层^①的技术要求和试验方法(见 10.3)。

本标准适用于电子、电气制品及其他金属制品上防止腐蚀和改善焊接性能的锡 - 铅合金电镀层。

本标准也适用于其他成分的锡 - 铅合金电镀层,但使用时应注意这些镀层的性能可能与上述合金成分范围的锡 - 铅合金镀层不同。

本标准中的分类方法明确表示了基体金属的类别和一定含锡量范围的镀层成分,以及对热熔层和光亮沉积层的规定。

本标准不适用于:

- a) 螺紋件上的锡 - 铅合金镀层;
- b) 轴承上的锡 - 铅合金镀层;
- c) 未加工成型的板材、带材或线材上的锡 - 铅合金镀层,或由它们加工成型的零件上的锡 - 铅合金镀层;
- d) 抗拉强度大于 1000MPa(或相应硬度)钢上的锡 - 铅合金镀层,因为这种钢经电镀后易产生氢脆(见 8.2)。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

^① 锡 - 铅合金镀层比纯锡的抗晶须生长和抗同素异形变化的性能好。

- GB/T 2423.28—1982 电子电工产品基本环境试验规程 试验 T 锡焊试验方法
(eqv IEC 68-2-20:1979)
- GB/T 4955—1997 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法
(idt ISO 2177:1985)
- GB/T 5270—1985 金属基体上的金属覆盖层(电沉积层和化学沉积层)附着强度试验方法
(eqv ISO 2819:1980)
- GB/T 5931—1986 轻工产品金属镀层和化学处理层的厚度测试方法 β 射线反向
散射法(idt ISO 3543:1981)
- GB/T 6462—1986 金属和氧化物覆盖层 横断面厚度显微镜测量方法
(eqv ISO 1463:1982)
- GB/T 9789—1988 金属和其他非有机覆盖层 通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀试
验(eqv ISO 6988:1985)
- GB/T 10125—1997 人造气氛中的腐蚀试验 盐雾试验(eqv ISO 9227:1990)
- GB/T 10574.1—1989 锡铅焊料化学分析方法 碘酸钾滴定法测定锡量
- GB/T 12334—1990 金属和其他无机覆盖层 关于厚度测量的定义和一般规则
(eqv ISO 2064:1990)
- GB/T 12609—1990 电沉积金属覆盖层和有关精饰计数抽样检查程序
(eqv ISO 4519:1980)
- GB/T 16921—1997 金属覆盖层 厚度测量 X 射线光谱法(eqv ISO 3497:1990)

3 定 义

本标准采用下列定义。

3.1 主要表面 significant surface

工件上某些已电镀或待电镀的表面,在该表面上镀层对工件的外观和(或)使用性能是重要的,并且应满足标准规定的所有要求。

3.2 基本测量面 reference area

主要表面上的一个区域,在该区域内要求作规定次数的单次测量。

3.3 热熔 flow-melting

用熔融镀层方法来改善表面质量以获取所需要的如光亮度或钎焊性等性能而使用的一种工艺过程(见附录 I 提示的附录 D4)。

4 需方应向电镀生产方提供的资料

4.1 必要资料

需方应向电镀生产方提供下列资料：

- a) 本国家标准编号；
- b) 基体金属的性质(见第5章)；
- c) 使用条件号(见7.1)或镀层分级号(见7.2)和合金成分要求(见10.3)；
- d) 镀层成分是否要检验(见10.3)；
- e) 规定工件待镀的主要表面,如用图纸标注或提供有适当标记的样品；
- f) 抽样和检验要求(见第6章)；
- g) 工件上无法避免的接触痕迹部位和其他可以接受的镀层缺陷(见10.1)；
- h) 采用的结合强度试验方法(见10.4)；
- i) 特殊的镀后处理(见附录D中D3.1)。

4.2 补充资料

需方也可以要求提供下列补充资料：

- a) 热处理的要求(见第8章)；
- b) 孔隙率试验要求(见10.5)；
- c) 钎焊性试验要求和试验方法以及使用条件(见10.6)；
- d) 对底镀层的特殊要求(见第9章)；
- e) 能表明镀层外观要求的样品(见10.1)；
- f) 特殊的前处理要求；
- g) 对已镀件的特殊包装要求。

注 需方应提出4.1中所规定的内容,必要时还应提出4.2中所规定的内容,只提出本标准的编号而无这些内容是不够的。

5 基 体

本标准对电镀前基体的表面状态、外观或表面粗糙度未作要求(见附录D中D2.1),但因基体表面质量太差而使镀层达不到外观和(或)使用性能要求时,不能认为电镀生产质量不合乎要求。

6 抽 样

当需要检查锡-铅镀层是否符合本标准第10章所规定的要求时,按GB/T 12609中

规定的抽样方法进行抽样,验收合格水平应由供需双方商定。

7 分 类

7.1 使用条件号

按下列使用环境的条件划分并用使用条件号标明使用条件的严酷性:

- 4 特别严酷——如使用于户外的严酷腐蚀条件(见附录 D 中 D1);
- 3 严 酷——如使用于户外的典型温度条件;
- 2 中 等——如使用于户内的稍有凝露条件;
- 1 轻 微——如使用于户内的干燥气氛条件,在此环境里焊接性能是主要要求。

注

- 1 见 10.2,该处给出了使用条件号和最小厚度之间关系指南。
- 2 当规定使用条件号或镀层分级号时,应注意锡-铝合金在有磨料或在某些有机挥发蒸汽的环境中很容易操作(见附录 D)。

7.2 镀层分级号

镀层分级号由四部分组成,其中前两部分之间应用一短斜线分开。如

a/b c d

- 其中
- a——表示基体金属(或合金基体中主要成分)的化学符号;
 - b——表示底镀层金属(或合金底镀层中主要成分)的化学符号,之后用数字表示底镀层的最小厚度,单位 μm ,如无底镀层可省略(见 4.2d);
 - c——表示镀层成分,方法为化学符号 Sn 及其后表示锡在镀层中的质量百分数,接着一短横线和化学符号 Pb,再用数字表示出锡-铅镀层的最小厚度,单位 μm ;
 - d——表示镀层表面精饰状态,符号 m 为无光镀层, b 为光亮镀层, f 为热熔镀层。

例如: Fe/Ni 5 Sn60 - Pb 10 f

该分级号表示基体金属为钢铁,底镀层为至少 $5\mu\text{m}$ 厚的镍镀层,锡-铅镀层的公称含锡量为 60%(质量比),至少 $10\mu\text{m}$ 厚,并且经过热熔处理。

8 钢的热处理

8.1 电镀前消除应力

深度冷变形加工硬化的钢件电镀前应在温度 $190 \sim 220^\circ\text{C}$ 下热处理 1h。以消除应力。

经渗碳、火焰淬火或高频感应淬火并随后经磨削的某些钢,用上述条件处理会损害其性能,可代之以较低的温度消除应力,如用 130 ~ 150℃,处理时间不少于 5h。

8.2 电镀后消除氢脆

由于氢透过锡-铅镀层的扩散很慢,同时在除氢处理所要求的温度下镀层会熔化,所以电镀后不宜作消除氢脆的热处理。

9 对底镀层的要求

由于下列任一原因,某些基体材料有必要电镀底镀层:

- a)防止扩散(见附录 D 中 D2.2 和 D2.3);
- b)保持焊接性能(见附录 D 中 D2.2、D2.3 和 D2.4);
- c)保证结合强度(见附录 D 中 D2.4 和 D2.5);
- d)提高耐蚀性。

选择底镀层或底镀层体系应该注意,它不应带来不良的性能,如使基体材料或已镀零件产生氢脆,应避免使用高应力镍。

如果基体材料是一种含锌的铜合金,并且要求焊接性能,除达到规定的锡-铅合金镀层厚度(见 10.2)以外,需要有最小局部厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 的镍或铜底镀层,该底镀层对保持良好的外观和结合强度也是必需的(见附录 D 中 D2.3)。

如果规定采用底镀层,则其性能(见附录 D)和最小局部厚度(见 10.2)应由需方规定。

单一底镀层或多层底镀层的厚度应用附录 B(标准的附录)所规定的适当方法测量。

10 对镀层的要求

10.1 外观

用目视检验时,在镀件的主要表面上不应有可见的缺陷,如起泡、针孔、粗糙不平、裂纹或局部无镀层,并不应有污斑或变色。

需方应规定可以接受的无法避免的接触痕迹部位以及非主要表面上允许存在的缺陷。

电镀后的工件表面应清洁、无损伤、均匀、无结节,在熔化处不得出现非润湿区。表面可能出现的网状花纹,不能视为不合格。

必要时,应由需方提供或认可可能表明镀层外观要求的样品。

10.2 厚度

将锡 - 铅镀层按厚度分类,在表 1 中规定出每种使用条件号(见 7.1)对应的最小厚度值(见附录 D 中 D3.2)。

表 1 镀层厚度

使用条件号	铜基体材料 ¹⁾		其他基体材料 ²⁾	
	(部分的)分级号	最小厚度 μm	(部分的)分级号	最小厚度 μm
4	$\text{Sn}x^3$ —Pb30	30	$\text{Sn}x^3$ —Pb30	30
3	$\text{Sn}x^3$ —Pb15	15	$\text{Sn}x^3$ —Pb20	20
2	$\text{Sn}x^3$ —Pb8	8	$\text{Sn}x^3$ —Pb12	12
1	$\text{Sn}x^3$ —Pb5	5	$\text{Sn}x^3$ —Pb5	5

注

- 1 含有锌成分的铜合金基体材料上底镀层的基本要求见第 9 章；
- 2 见附录 D 中 D2.4 和 D2.5 有关需要底镀层的某些基体金属；
- 3 x 是镀层的公称含锡量。

在主要表面上基本测量面内,采用附录 B 中所给出的合适方法,测量能够被直径 20mm 小球接触到的任一部位的厚度。镀层最小厚度应达到表 1 中所规定的要求。在工件的主要表面面积等于或大于 100mm^2 的情况下,表中最小厚度应视为局部厚度最小值。在工件的主要表面面积小于 100mm^2 的情况下,表中最小厚度应视为平均厚度最小值。

对于带有电镀通孔的印刷线路板,镀层最小厚度要求不仅适用于能够被直径 20mm 小球接触到的主要表面上的任一位置,而且也适用于通孔内的表面(见附录 B 中 B0.2.6)。

热熔镀层的厚度要求仅适用于热熔前镀态时的镀层(见附录 D 中 D3.2, D4 和附录 B)。

当厚度测量有争议时,应采用附录 B 中 B0.2 规定的仲裁方法。

10.3 成分

本标准是基于含锡量在 50% ~ 70%(质量比)范围的镀层。

应在分级号中标明公称含锡量,还应在提供给电镀方的资料中指出成分公差(见注)。

附录 A(标准的附录)中给出了锡 - 铅镀层的分析方法,在有争议的情况下应采用此方法。

注 附录 D 给出了其他成分合金的应用指南。

10.4 结合强度

若需方规定测试结合强度,则采用附录 C(标准的附录)所述方法之一进行试验,镀层不得出现与基体脱离的迹象。

10.5 孔隙率

如果需方规定测定孔隙率,则最小厚度为 $10\mu\text{m}$ 或大于 $10\mu\text{m}$ 的镀层应经下述试验中的一种试验,试验周期数由供需双方商定:

- a) 铁基体按 GB/T 10125 进行试验,
- b) 非铁基体按 GB/T 9789 进行试验。

对上述两种情况而言,当用 3 倍放大镜检查试验后的镀层时,都不应出现基体腐蚀迹象(见附录 D 中 D1)。

10.6 焊接性能(见附录 D 中 D2)

10.6.1 一般材料和零部件

如果需方规定测试焊接性能,则应按照 GB/T 2423.28—1982 中 T_a 试验的方法 1,采用非活性焊剂进行焊接性能试验。

如果有试验前加速老化的要求,应由需方规定老化程序。

10.6.2 印刷线路板

如果需方规定测试焊接性能,则符合本标准的印刷线路板镀层应按照 GB/T 2423.28—1982 中 T_c 试验进行焊接性能试验。

如果有试验前加速老化的要求,应由需方规定老化程序。

附录 A

镀层分析

(标准的附录)

A1 一般要求

本方法不适用于电镀组合件,因为难于确保完全除去基体上的镀层。

注:电镀组合件镀层成分的常规测定,用 β 射线反向散射法较为合适。

如果要求对镀层成分作仲裁分析,则需在与待加工工件相同的工艺条件下电镀专用试样,并按 A3 中的方法测定此镀层的锡含量。

A2 专用试样的制备

A2.1 挂镀试样

在大约 $100\text{mm} \times 80\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的奥氏体不锈钢板上电镀 $25 \sim 30\mu\text{m}$ 锡-铅合金镀层,该镀层应能容易地刮下和剥离下来,无法剥离的试样应废弃,并重新制备。

A2.2 滚镀试样

A2.2.1 退镀溶液配制 将 6%(质量比)的过氧化氢溶液 50mL 加入到 40%(质量比)的氟硼酸溶液 50mL 中配成。应在使用前配制新鲜的溶液。

A2.2.2 准备一些铜试样(直径约为 12mm,长约 50mm 铜棒较合适)和待镀工件一同电镀。

A2.2.3 电镀后 取一定数量的试样,使其镀层质量之和足以达到 0.5g 左右,称重 精确到 0.001g。后浸入 50mL 的退镀液(A2.2.1)中除去镀层,漂洗干净,并将漂洗液收集于另一烧杯,干燥并再次称重试样。合并退镀液和漂洗液,按 A3 中的方法测定其含锡量。

A3 锡的测定

A3.1 原理

将锡还原成二价锡,并用碘量法测定。

A3.2 范围

含锡 10% ~ 90%(质量比)。

锡测定结果的允许差应为 $\pm 0.5\%$ (质量比)。

A3.3 试剂

在分析过程中,只能使用分析纯试剂和新鲜的蒸馏水,或煮沸冷却后的去离子水。

A3.3.1 盐酸, $\rho = 1.16 \sim 1.18\text{g/mL}$ 。

A3.3.2 过氧化氢, 6%(质量比)溶液。

A3.3.3 碳酸氢钠,饱和溶液。

A3.3.4 还原铁粉,氢还原,无锡。

A3.3.5 淀粉指示剂, 10g/L 溶液。

用 1g 可溶性淀粉和水配成浆状,搅拌加入 100mL 沸水中,冷却后备用。

A3.3.6 碘酸钾标准溶液,用于含锡量超过 25%(质量比)的合金。

先在 105℃干燥碘酸钾,然后溶解 6.01g 经干燥的碘酸钾于含有 1g 氢氧化钠和 30g 碘化钾的 400mL 水中。在 1000mL 容量瓶中稀释至刻度(见 A3.8)。

1mL 该溶液相当于 0.010g 的锡。

A3.4 装置

所用的全部容量法玻璃器具均需符合相应国家标准的 A 级精度。

一个带有橡皮塞的 750mL 锥形烧瓶,上面联接着一种发生和维持惰性气氛的适当装置,如一个盛有饱和碳酸氢钠溶液的盖氏(GOCKEL)漏斗或类似原理的双球安全漏斗。

也可以采用带减压阀及管路的钢瓶装的惰性保护气体(氮、氩或二氧化碳)。

A3.5 试液配制

A3.5.1 挂镀试样

称量 0.5 ~ 0.8g 的分析试样,精确到 0.001g,移入一个 750mL 锥形瓶里。加入 75mL 盐酸(A3.3.1)并加热使之溶解,同时断续地添加数滴过氧化氢溶液(A3.3.2),促进其溶解。

A3.5.2 滚镀试样

定量地移入退镀溶液于 750mL 锥形瓶里。并加入 60mL 盐酸(A3.3.1)。

A3.6 步骤

将足够的水加入到试液(A3.5)中,使溶液体积为 250mL,加入 0.5g 还原铁粉(A3.3.4),盖好并慢慢煮沸至溶解。

用带有盖氏漏斗或双球安全漏斗的橡皮塞将锥形瓶盖紧,在漏斗里注入饱和碳酸氢钠溶液(A3.3.3)将溶液加热至沸腾,并维持沸腾 30min 以上。

将烧瓶移至散热器上,冷却至 20℃ 以下。在冷却过程中须随时注意补充饱和碳酸氢钠溶液(A3.3.3),防止空气吸入瓶内。

取下橡皮塞漏斗,迅速加入 2 ~ 3mL 淀粉溶液(A3.3.5),用碘酸钾标准溶液(A3.3.6)滴定到浅蓝色不变。

采用同样数量的试剂,但不用试液,按同样的步骤,同时进行一次空白试验。

注:也可以采用通入惰性气体的方法,装置的具体接法见 GB/T 10574.1—1999 中的第 5 章,在烧瓶里加入试液(A3.5)水和还原铁粉(A3.3.4)后,塞紧橡皮塞,通入适量的惰性保护气体。

将溶液加热至沸腾,并维持沸腾 30min 以上,在维持惰性气氛的同时,将烧瓶移至散热器上,冷却至 20℃ 以下。拔开橡皮塞,迅速加入大约 20mL 饱和碳酸氢钠溶液(A3.3.3)和 2 ~ 3mL 的淀粉溶液(A3.3.5),用碘酸钾标准溶液(A3.3.6)滴定到浅蓝色不变。

A3.7 结果表示

锡 - 铅镀层的含锡量 c ,以质量百分数表示,其计算式如下:

$$c = \frac{(V_1 - V_0) \times m_1}{m_0} \times 100$$

式中 V_0 ——滴定空白液用的碘酸钾标准溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定试液用的碘酸钾标准溶液的体积, mL;

m_0 ——所取样品的质量, g;

m_1 ——1mL 碘酸钾标准溶液所相当的锡的质量, g。

A3.8 说明

通常对本标准所要求的精度而言,可不考虑碘酸钾标准溶液的标定。但若需标定该溶液时,可称取约 0.4g 纯度为 99.9%(质量比)的锡粉,精确到 0.001g,按挂镀试样(A3.5.1)的方法配制作三次,平行测定。

附录 B

镀层厚度测量

(标准的附录)

B0 引言

B0.1 常规方法

只要正确地使用符合本附录方法规定的试样时,可认为本附录给出的全部方法均具有足够的精度。考虑到镀层厚度、零件形状、零件尺寸、镀层成分和基体材料等因素,所选择的常规试验方法应是能产生预期的最可靠结果的方法。

在个别情况下也可以采用被证明与本附录给出的试验方法相当或更好的其他方法。

B0.2 仲裁方法

B0.2.1 一般要求

在有争议情况下,应根据 B0.2.2 ~ B0.2.6 中的具体情况来选定仲裁方法。在使用库仑法和化学退除法时,还应用附录 A 给出的方法来测定合金成分,采用 B2.5 给出的计算公式以求得更准确的厚度值,尽管如此,通过镀层密度计算得出的厚度值仍可能会小于真实厚度值。

B0.2.2 局部厚度大于 $9\mu\text{m}$

采用 B1.1 规定的显微镜法。

B0.2.3 局部厚度小于 $9\mu\text{m}$

如果镀层表面足够平整,电解液不致从电解测头里漏出,则采用 B1.2 规定的库仑法测定,否则,采用 B1.1 规定的显微镜法测定。

注:底镀层采用库仑法测量,应先除去锡-铅合金镀层。采用库仑法测量的方式退除锡-铅合金镀层,或采用 A2 中用于分析试样的退镀方法。

B0.2.4 铜、镍或钢上锡-铅合金镀层的平均厚度

采用 B2 规定的化学退除法。

B0.2.5 底镀层的平均厚度或除铜、镍、钢之外的其他基体上或底镀层上的锡-铅合金镀层的平均厚度。

如果镀层表面足够平整,电解液不致从电解测头里漏出,则采用 B1.2 规定的库仑

法,否则,采用 B1.1 规定的显微镜法,显微断面应经过试样中心,且必须沿显微断面进行至少 5 点等距离的测量。

B0.2.6 印刷线路板通孔中锡-铅合金镀层的厚度

采用 B1.1 规定的显微镜法。显微断面应平行于孔的轴线,并且应垂直于要测量镀层或底层的表面(见 GB/T 6462)。

B1 局部厚度测量

B1.1 显微镜法

采用 GB/T 6462 规定的方法,此方法包括保护镀层规程,即采用电镀厚度不小于 $10\mu\text{m}$ 的铜保护层。

本方法准确度允许差为 $\pm 0.3\mu\text{m}$,或在厚度大于 $25\mu\text{m}$ 时,准确度允许差为厚度的 $\pm 5\%$ 。

B1.2 库仑法

采用 GB/T 4955 中规定的方法。本方法一般具有 10% 以内的精度。

B1.3 β 射线反向散射法

采用 GB/T 5931 规定的方法,该方法要求仪器和操作精度能达到使镀层厚度的测量值准确到其真实值的 10% 以内,此精度决定于镀层的单位面积质量、基体金属的原子序数和合金成分的变化。

B1.4 X 射线光谱法

采用 GB/T 16921 中规定的方法,该方法要求仪器和操作精度能达到使镀层厚度测量值准确到其真实值的 10% 以内。

B2 平均厚度的测量

B2.1 原理

将一个已知表面积的合适的已镀试样(如试样较小可多取几个),清洗干净、称重、用化学溶解方法退除其镀层,再称重。

本方法一般不适合于小工件或某些金属上的镀层(见附录 D 中 D2.5),必要时,应以若干个断面的显微镜厚度测量的平均值作为平均厚度测量值(见 GB/T 12334)。

B2.2 试剂

在分析过程中,只允许使用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

B2.2.1 铁基体和镍底镀层上的镀层退除

将 20g 三氧化二锑溶解于 1000mL 冷浓盐酸($\rho = 1.18\text{g/mL}$)。

注:采用此溶液退镀的工件可能不宜再电镀。

B2.2.2 铜和铜合金上的镀层退除

将 6%(质量比)的过氧化氢溶液 50mL 加入到 40%(质量比)的氟硼酸溶液 50mL 中配成退镀液。应在使用前配制新的退镀溶液。

B2.3 试样

采用一个试样或多个试样,其总表面积应足够得到不少于 0.1g 的失重量,其表面积应可以测量到高于 2% 的精度。采用适当的有机溶剂或蒸汽脱脂清除试样上所有的污物。

B2.4 步骤

B2.4.1 铁基体和镍底镀层上的镀层

称量清洗好的试样(B2.3)精确到 0.001g,浸入退镀液(B2.2.1)中。待停止冒气后再保持 2min,从溶液中取出试样,用流水彻底清洗干净,刷去污物,烘干,冷却后称重,精确到 0.001g。

B2.4.2 铜和铜合金上的镀层

称量清洗好的试样(B2.3),精确到 0.001g,浸入退镀液(B2.2.2)中,镀层完全溶解后立即取出。用流动水彻底清洗干净,烘干,冷却后称重,精确到 0.001g。

B2.5 结果表示

B2.5.1 公称含锡量 60%(质量比)的镀层平均厚度,单位 μm ,按下式计算:

$$\frac{(m_1 - m_2)}{A} \times 117400$$

式中 m_1 ——退镀前试样的质量, g;

m_2 ——退镀后试样的质量, g;

A ——试样的表面积, mm^2 ;

117400——根据合金比 60/40 和密度为 $8.52\text{g}/\text{cm}^3$ 的锡-铅合金求得的系数。

B2.5.2 其他合金成分的镀层平均厚度,单位 μm ,可根据下列公式计算:

$$\frac{(m_1 - m_2)}{A\gamma} \times 10^6$$

式中 m_1 ——退镀前试样的质量, g;

m_2 ——退镀后试样的质量, g;

A ——试样的表面积, mm^2 ;

γ ——其他合金成分的镀层密度, g/cm^3 ;

$$\gamma = \frac{11340}{1000 + 553c}$$

c ——锡 - 铅镀层的含锡量,质量百分数。

附录 C

结合强度试验

(标准的附录)

C1 摩擦试验

采用 GB/T 5270 规定的方法,在主要表面上的一块面积不大于 600mm^2 的镀层上进行试验。

注:一个柄长 $60 \sim 100\text{mm}$,玛瑙片长 $30 \sim 50\text{mm}$,宽 $5 \sim 10\text{mm}$,刀口磨到稍有点倒角的牙科玛瑙刮刀用作摩擦工具较为理想。

C2 弯曲试验

将试样置于能使试样的弯曲半径为 4mm 的适当器械(或台钳的卡爪)中,将试样弯曲过 90° ,又返回到原来位置。如此进行三次,检查试样镀层有无脱离迹象。

C3 热震试验

注意:本试验可能对试件的机械性能有不良影响。因此,试验后试样不得用于其他试验。

采用 GB/T 5270 中规定的方法。

附录 D

指导提示

(提示的附录)

这些指导提示提请使用者注意:

- a) 如果对锡 - 铅合金的某些性能不了解,可能导致不正确地使用这种镀层;
- b) 基体的性能和准备;
- c) 电镀实践。

D1 镀层的性能

锡 - 铅镀层是一种软而易磨损的镀层,组成为 $62\text{Sn}/38\text{Pb}$ 的低共熔合金镀层熔点低达 183°C 。锡 - 铅合金的这种比较低的熔化温度能有利于自动焊接。在某些户外暴露条件下,特别是在高潮湿条件下,锡 - 铅镀层可能发生某种腐蚀。表 1 中所规定的厚度无最小值,实际使用时厚度可能要求大于表 1 中的规定值。在正常的户内暴露下,若没

有酚醛类化合物和挥发性有机酸之类的有机蒸气,镀层又不是不连续的和多孔的,则锡-铅镀层能保护大多数金属。镀层的孔隙率不仅受其厚度影响,也受基体材料的表面状态和实际电镀工艺条件等因素的影响。当规定孔隙率试验时(见 10.5),应考虑以上因素。与纯锡镀层相比,在本标准规定的成分范围以内的锡-铅合金镀层能更好地防止晶须生长现象或在零度以下温度时的同素异形变化。

符合本国家标准的电镀层可比一般热浸涂层更薄或更厚。

D2 基体材料的性能和准备

D2.1 表面状况

镀层表面状况部分地取决于基体材料表面状况。

D2.2 金属间化合物的形成

由于存在固体与固体间的扩散过程,镀层与铜或铜基合金会互相扩散,扩散程度取决于时间和温度条件,这种扩散能导致薄镀层变黑和焊接性能变坏。这种变坏率依存放条件而异。在较差的条件下,存放期可能只有几个月。

D2.3 锌的扩散

黄铜等含锌合金中的锌通过锡-铅镀层扩散到达表面,而降低镀层的焊接性能、结合强度和外观(见第 9 章)。

D2.4 “难清洗的”基体材料

某些基体材料,如磷青铜、铍青铜和镍铁合金,由于其表面的自然氧化膜,难于进行完好的化学预清洗。如果对锡-铅合金镀层有焊接性能要求,则预镀最小局部厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 的镍或铜底层将有利于焊接性能的改善。

D2.5 铝、镁和锌合金

这些合金很容易受到稀酸和(或)碱的破坏,因此在电镀锡-铅合金镀层之前需要进行专门的预处理,即需沉积一层相当厚($10\sim 25\mu\text{m}$)的铜、铜-锡合金或镍底镀层。

D3 电镀实践

D3.1 镀后漂洗

如果镀层有焊接性能要求,则需在水洗工序中用适当的溶液,如 3%(质量比)的柠檬酸或酒石酸溶液漂洗,以保证除去水合锡盐。如果镀层表面存在水合锡盐,则其干涸后对该表面的焊接性能会产生有害影响。

D3.2 镀层厚度要求

除非 GB/T 12334 中另有规定,否则应当注意本标准规定的沉积层厚度是最小局部厚度,而不是平均厚度。对满足主要表面上一给定的最小局部厚度要求所应达到的平均

厚度 将取决于镀件和镀槽二者的几何形状 ,以及 与两者密切相关的阴阳极的放置位置。在滚镀时 ,特别是滚镀小零件时 ,镀层厚度的偏差符合正态(高斯)分布规律。

热熔处理时 ,由于弯月面的形成会影响镀层厚度 ,属于此类情况的镀层只应评定其焊接性能要求。

D3.3 有机物的共沉积

锡 - 铅电镀溶液中常使用有机添加剂。如果是用于有焊接性能要求的镀层 ,则应当注意有机添加剂的选择 ,以最低限度减少有机物共沉积 ,因为在融化或焊接过程中有机物可能导致镀层起皮或鼓泡。然而 ,如果是接插件上的镀层 ,则共沉积夹杂的某些有机物会提高镀层的机械性能。

D4 热熔处理

锡 - 铅镀层如作浸入热油 ,或置于红外辐射或压缩热蒸汽中的工艺处理 ,很容易产生热熔。热熔的优点在于 ,由基体缺陷所引起的焊接性能不良处可在镀层热熔时以非润湿区显现出来。厚度 $20\mu\text{m}$ 以内的镀层热熔处理可得到满意的效果 ,但如果在热熔处理过程中熔化的镀层有流淌到工件边缘的可能时 ,则应限定镀层厚度在 $8\mu\text{m}$ 以内 ,以避免在工件的边缘形成“ 瘤峰 ”。对于已经很光亮的电镀层 ,不推荐采用热熔处理。

金属覆盖层 锡—镍合金电镀层

GB/T 17462—1998

前 言

本标准等效采用 ISO 2179 :1986。

本标准对 ISO 2179 作了如下方面的修改与补充：

——在标准名称中增加了引导要素“金属覆盖层”，省略了原有的补充要素“规范和试验方法”，使主题更明确突出，

——省略了“0 引言”，将其内容分别放在各有关章条的注里；

——在第 1 章增加了不适用于主要用作改变零件表面色调，赋予零件装饰性外观的锡—镍合金薄表面镀层；

——在第 2 章省略了原标准引用的 ISO 2859，因另一引用标准 ISO 4519 里已经含有该引用标准的内容，以避免出现重复；

——在第 3 章增加了“基本测量面”的定义；

——在第 1 章、第 5 章、第 10 章和 A1.1 中略作了一些必要的补充，使表达更完整明晰。

本标准的附录 A 是标准的附录，附录 B 是提示的附录。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国金属和非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：武汉材料保护研究所。

本标准主要起草人：叶昌祺、谢锐兵、李峰、何邵新、贾建新。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合机构。制订国际标准的工作,一般通过 ISO 各技术委员会进行。各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可以参加此项工作。

技术委员会通过的国际标准草案,在 ISO 理事会采纳为国际标准之前,先送各成员团体认可,按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可才算通过。

国际标准 ISO 2179 由 ISO/TC 107 金属和其他非有机覆盖层技术委员会制定。

本第二版注销并取代第一版(即 ISO 2179 :1972),是第一版技术上的修订。

使用者应当注意,所有国际标准都会被修订。因此,除非另有说明,本国际标准所参考的其他国际标准都是其最新版本。

中华人民共和国标准

GB/T 17462—1998

eqv ISO 2179 :1986

金属覆盖层 锡—镍合金电镀层

Metallic coatings—Electroplated coatings of tin—nickel alloys

1 范 围

本标准规定了由约为 65%(质量比)锡和 30%(质量比)的镍所组成的金属间化合物锡—镍合金电镀层的技术要求和试验方法。

本标准适用于钢铁及其他金属制品上的锡—镍合金电镀层,该电镀层在不同的使用条件下能防止基体金属腐蚀。

本标准不适用于:

- a) 螺纹件上的锡—镍合金镀层;
- b) 未加工成型的板材、带材或线材上的锡—镍合金镀层,或由它们加工成型的零件上的锡—镍合金镀层;
- c) 弹簧圈上的锡—镍合金镀层;
- d) 抗拉强度大于 1000MPa(或相应硬度)钢上的锡—镍合金镀层,因为这种钢经电镀后易产生氢脆(见 8.2);
- e) 主要用作改变零件表面色调,赋予零件装饰性外观的锡—镍合金薄表面镀层。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 4955—1997 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法(idt ISO 2177 :1985)

GB/T 5270—1985 金属基体上的金属覆盖层(电沉积层和化学沉积层)附着强度试验方法(eqV ISO 2819 :1980)

- GB/T 5931—1986 轻工产品金属镀层和化学处理层的厚度测试方法 β 射线反向散射法(idt ISO 3543 :1981)
- GB/T 6462—1986 金属和氧化物覆盖层 横断面厚度显微镜测量方法(eqv ISO 1463 :1982)
- GB/T 9789—1988 金属和其他非有机覆盖层 通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀试验(eqv ISO 6988 :1985)
- GB/T 9798—1997 金属覆盖层 镍电沉积层(eqv ISO 1658 :1988)
- GB/T 12334—1990 金属和其他无机覆盖层 关于厚度测量的定义和一般规则(eqv ISO 2064 :1990)
- GB/T 12609—1990 电沉积金属覆盖层和有关精饰计数抽样检查程序(eqv ISO 4519 :1980)
- GB/T 16921—1997 金属覆盖层 厚度测量 X 射线光谱方法(eqv ISO 3497 :1990)

3 定 义

本标准采用下列定义。

3.1 主要表面 significant surface

工件上某些已电镀或待电镀的表面,在该表面上镀层对工件的外观和(或)使用性能是重要的,并且应满足标准规定的所有要求。

3.2 基本测量面 reference area

主要表面上的一个区域,在该区域内要求作规定次数的单次测量。

4 需方应向电镀生产方提供的资料

4.1 必要资料

需方应向电镀生产方提供下列资料:

- a) 本国家标准编号;
- b) 基体金属的性质(见第5章);
- c) 使用条件号(见图7.1)或镀层分级号(见7.2);
- d) 规定工件待镀的主要表面,如用图纸标注或提供有适应当标记的样品;
- e) 抽样和检验要求(见第6章);
- f) 工件上无法避免的接触痕迹部位和其他可以接受的镀层缺陷(见10.1);

g) 采用的结合强度试验方法(见 10.3)。

4.2 补充资料

必要时,需方也应提供下列补充资料:

- a) 热处理的要求(见第 8 章);
- b) 孔隙率试验要求(见 10.5);
- c) 对底镀层的特殊要求(见第 9 章);
- d) 能表明镀层外观要求的样品(见 10.1);
- e) 特殊的前处理要求;
- f) 对已镀件的特殊包装要求。

注 需方应提出 4.1 中所规定的内容,必要时还应提出 4.2 中所规定的内容,只提出本标准的编号而无这些内容是不够的。

5 基 体

本标准对电镀前基体的表面状态、外观或表面粗糙度未作要求(见附录 B 提示的附录)中 B2.1)。但因基体表面质量太差而使镀层达不到外观和(或)使用性能要求时,不能认为电镀生产质量不合要求。

6 抽 样

当需要检查锡-镍镀层是否符合本标准第 10 章所规定的要求时,按 GB/T 12609 中规定的抽样方法进行抽样检查,验收合格水平应由供需双方商定。

7 分 类

7.1 使用条件号

按下列使用环境划分使用条件,并用使用条件号标明使用条件的严酷性:

- 4 特别严酷——如使用于户外的严酷腐蚀条件;
- 3 严 酷——如使用于户外的典型温度条件;
- 2 中 等——如使用于户内的稍有凝露条件;
- 1 轻 微——如使用于户内的干燥气氛条件。

注

- 1 见 10.2,该处给出了使用条件号和最小厚度之间的关系指南。
- 2 当规定使用条件号或镀层分级号时,应注意锡-镍镀层较脆且易被碰伤(见附录 B)。

7.2 镀层分级号

镀层分级号由三部分组成,其中前两部分之间应用一短斜线分开,如:

a/b c 其中:a——表示基体金属或合金基体中主要成分的化学符号;

b——表示底镀层金属(或合金底镀层中主要成分)的化学符号,后面接着用数字表示底镀层的最小厚度,单位 μm ,如无底镀层可省略(见4.2c);

c——表示镀层组成的化学符号 SnNi ,后接表示镀层最小厚度的数字,单位 μm 。

例如:Fe/Cu 2.5 SnNi 10

该分级号表示基体金属为钢铁,底镀层为至少 $2.5\mu\text{m}$ 厚的铜镀层,锡-镍镀层至少 $10\mu\text{m}$ 厚。

8 钢的热处理

8.1 电镀前消除应力

深度冷变形加工硬化的钢件电镀前应在温度 $190\sim 220^\circ\text{C}$ 下热处理1h。以消除应力。

经渗碳、火焰淬火或高频感应淬火并随后经磨削的某些钢,用上述条件处理会损害其性能,可代之以较低的温度消除应力,如用 $130\sim 150^\circ\text{C}$,处理时间不少于5h。

8.2 电镀后消除氢脆

由于氢透过锡-铅镀层的扩散很慢,所以电镀后不宜作消除氢脆的热处理。

9 对底镀层的要求

由于下列任一原因,某些基体材料有必要电镀底镀层:

- a) 保证结合强度(见附录B中B2.2和B2.3);
- b) 提高耐蚀性。

选择底镀层或底镀层体系应该注意,它不应带来不良的性能。如使基体材料或已镀零件产生氢脆,应避免使用高应力镍。

对使用条件号为2、3或4时,除应达到规定的锡-镍合金镀层厚度(见10.2)以外,对钢铁和铁基合金还需要有最小局部厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜、镍、铜-锡合金或锡底镀层,该底镀层对保持良好的外观和结合强度是很必要的。

如果规定采用底镀层,则其性能(见附录B中B2)和最小局部厚度(见10.2)应由需方规定。

单一底镀层或多层底镀层的厚度应用附录 A(标准的附录)中 A1.1 所规定的适当方法测量。

10 对镀层的要求

10.1 外观

用目视检验时,在镀件的主要表面上不应有可见的缺陷,如起泡、针孔、粗糙不平、裂纹或局部无镀层,并不应有污斑或变色。

需方应规定可以接受的无法避免的接触痕迹部位以及非主要表面上允许存在的缺陷。

必要时,应由需方提供或认可可能表明镀层外观要求的样品。

10.2 厚度

将锡-镍镀层按厚度分类,在表 1 中规定出每种使用条件号(见 7.1)对应的最小厚度值(见附录 B 中 B1)。

表 1 镀层厚度

使用条件号	(部分的)分级号	最小厚度, μm
4	SnNi 25	25
3	SnNi 15	15
2	SnNi 10	10
1	SnNi 5	5

注

- 对于某些只利用锡-镍镀层耐磨性能的工程应用场合,此时耐蚀性能是次要的,可以使用表 1 中规定的较低的镀层厚度(见附录 B 中 B1);
- 在非常特殊的环境下,可以采用大于表 1 中规定厚度的镀层,如最小厚度为 $45\mu\text{m}$ 的镀层(见附录 B 中 B1)。

在主要表面上基本测量面内,采用附录 A 中所给出的合适方法,测量能够被直径 20mm 小球接触到的任一部位的厚度。镀层最小厚度应达到表 1 中所规定的要求。在工件的主要表面面积等于或大于 100mm^2 的情况下,表中最小厚度应视为局部厚度最小值。在工件的主要表面面积小于 100mm^2 的情况下,表中最小厚度应视为平均厚度最小值。

对于带有电镀通孔的印刷线路板,镀层最小厚度要求不仅适用于能够被直径 20mm 小球接触到的主要表面上的任一位置,而且也适用于通孔内的表面。(见附录 A 中 A0.

2.4)

当厚度测量有争议时,应采用附录 A 中 A0.2 规定的仲裁方法。

10.3 结合强度

注意:本试验可能对试件的机械性能有不良影响。因此,热震试验后的试样不得用于其他试验。

若需方规定测试结合强度,则采用 GB/T 5270—1985 中 1.12 热震试验方法进行试验,不同基体金属的试验温度见 GB/T 5270—1985 表 1 的规定,加热时间 1h,试验后不得出现镀层与基体脱离的迹象。

10.4 孔隙率

如果需方规定测定孔隙率,则最小厚度为 $10\mu\text{m}$ 或大于 $10\mu\text{m}$ 的镀层应采用 GB/T 9789 中的方法进行试验。试验周期数由供需双方商定,并按 GB/T 9798—1997 中附录 C 《金属覆盖层——对基体金属呈非阳极的覆盖层——加速腐蚀试验——结果的评价方法》的规定对试验结果进行级数评定。如有下述任何一种情况,则认为孔隙率不合乎要求:

- a) 厚度等于或大于 $25\mu\text{m}$ 的镀层经试验后等级小于 9;
- b) 厚度 $10\sim 25\mu\text{m}$ 范围之间的镀层经试验后等级小于需方的要求值。

附录 A

镀层厚度测量

(标准的附录)

A0 引言

A0.1 常规方法

只要正确地使用符合本附录方法规定的试样时,可认为本附录给出的全部方法均具有足够的精度。考虑到镀层厚度、零件形状、零件尺寸、镀层成分和基体材料等因素,所选择的常规试验方法应是能产生预期的最可靠结果的方法。

在个别情况下也可以采用被证明与本附录给出的试验方法相当或更好的其他方法。

A0.2 仲裁方法

A0.2.1 一般要求

在有争议情况下,应根据 A0.2.2~A0.2.4 中的具体情况来选定仲裁方法。

A0.2.2 局部厚度大于 $9\mu\text{m}$

采用 A1.1 规定的显微镜法。

A0.2.3 局部厚度小于 $9\mu\text{m}$

如果基体是铜、铜合金、镍或者钢,且镀层表面足够平整光滑,电解液不致从电解测头里漏出,则采用 A1.4 规定的库仑法测定;否则,采用 A1.1 规定的显微镜法测定。

注:底镀层采用库仑法测量,应先除去锡-镍合金镀层。采用库仑法测量的方式退除锡-镍合金镀层。

A0.2.4 印刷线路板通孔中锡-镍合金镀层的厚度

采用 A1.1 规定的显微镜法。显微断面应平行于孔的轴线,并且应垂直于要测量镀层或底层的表面(见 GB/T 6462)。

A1 局部厚度测量

A1.1 显微镜法

采用 GB/T 6462 规定的方法,此方法包括保护镀层规程,即采用电镀厚度不小于 $10\mu\text{m}$ 的铜保护层。

本方法准确度允许差为 $\pm 0.8\mu\text{m}$,或在厚度大于 $25\mu\text{m}$ 时,准确度允许差为厚度的 $\pm 5\%$ 。

A1.2 β 射线反向散射法

采用 GB/T 5931 规定的方法,该方法要求仪器和操作精度能达到使镀层厚度的测量值准确到其真实值的 10% 以内;此精度决定于镀层的单位面积质量、基体金属的原子序数和合金成分的变化。

A1.3 X 射线光谱法

采用 GB/T 16921 中规定的方法,该方法要求仪器和操作精度能达到使镀层厚度测量值准确到其真实值的 10% 以内。

A1.4 库仑法

采用 GB/T 4955 中规定的方法。本方法一般具有 10% 以内的精度。

当使用本方法作仲裁方法时,按锡-镍合金密度等于 $8.828\text{g}/\text{cm}^3$,合金成分为 65% (质量比)的锡和 35% (质量比)的镍来计算锡-镍合金的电化学当量;也可以用直接测量的合金成分及密度来计算。

A2 平均厚度的测量

因没有通用可行的锡-镍镀层化学溶解退除方法,所以通常不采用重量法测量镀层的平均厚度,而采取主要表面上的若干个局部厚度测量值的算术平均值作为平均厚度测量值(见 GB/T 12334)。

附录 B

指导提示

(提示的附录)

这些指导提示提请使用者注意：

- a) 如果对锡 - 镍合金的某些性能不了解, 可能导致不正确地使用这种镀层；
- b) 基体的性能和准备；
- c) 电镀实践。

B1 镀层的性能

电镀的锡 - 镍合金是一种单相亚稳态的合金化合物, 其分子式近似于 SnNi 。虽然此合金在 800°C 以下不会融化, 而升高温度时会发生相变, 但有合适的底镀层时有一个最高安全工作温度, 约为 300°C 。此镀层硬(约 750Hv)且有脆性, 故镀后不宜进行变形加工；使用在经受变形和震动场合下的零件, 当外观是主要的要求时, 不可采用这种镀层。由于锡 - 镍合金较脆, 镀层厚度不宜大于 $25\mu\text{m}$ 。锡 - 镍合金电镀层的光亮度与基体金属的表面状态密切相关, 随着镀层厚度增大, 光亮度呈下降的趋势(见 B2.1)。

除某些强酸性环境外, 锡 - 镍合金镀层暴露在空气中很容易形成一层钝化膜而具有良好的耐蚀性。锡 - 镍镀层比大多数基体金属的电位更正, 这使暴露在镀层孔隙下面的基体金属的腐蚀破坏程度更加严重, 因此要使镀层有较好的耐蚀性, 其孔隙率必须较低, 因而可以要求比表 1 中规定厚度更大的镀层厚度(例如 $45\mu\text{m}$)。

在某些需利用锡 - 镍合金镀层的低摩擦系数或较高的耐磨性的使用场合, 镀层孔隙率则是较次要的因素, 若使用时需保持润滑油, 孔隙的存在还会有利于润滑。

与锡镀层不同, 锡 - 镍镀层不会发生须晶生长现象, 也不会产生同素异形变化, 但操作条件不当时, 会沉积出不良的高应力镀层。

尽管除了镀层厚度之外, 其他的因素也会影响镀层孔隙率, 然而镀层厚度分级号中给出的厚度值仍有助于对孔隙率作出预计。

B2 基体材料的性能准备

B2.1 表面状况

镀层表面状况部分地取决于基体材料表面状况。

B2.2 “难清洗的”基体材料

某些基体材料,如磷青铜、铍青铜和镍铁合金,尤其是压延或轧制的合金,因其表面的自然氧化膜,难于进行完好的化学预清洗,若预镀最小局部厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 的铜底层将有利于提高镀层的结合强度。

B2.3 铝、镁和锌合金

这些合金很容易受到稀酸和(或)碱的破坏,因此在电镀锡-镍合金镀层之前需要进行专门的预处理,即需沉积一层相当厚($10\sim 25\mu\text{m}$)的铜、铜-锡合金或镍底镀层。

B3 电镀实践

B3.1 镀层厚度要求

除非 GB/T 12334 中另有规定,否则应当注意本标准规定的沉积层厚度是最小局部厚度,而不是平均厚度。对满足主要表面上一给定的最小局部厚度要求所应达到的平均厚度,将取决于镀件和镀槽二者的几何形状,以及与两者密切相关的阴阳极的放置位置。在滚镀时,特别是滚镀小零件时,镀层厚度的偏差符合正态(高斯)分布规律。

金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法

GB/T 4955—1997

目 次

前言

ISO 前言

1 范围

2 引用标准

3 定义

4 原理

5 仪器

6 电解液

7 影响测量准确度的因素

8 操作程序

9 结果表示

10 测量不确定度

11 测试报告

附录 A(提示的附录)仪器类型

附录 B(提示的附录)常用电解液

前 言

本标准是根据 ISO/TC 107 金属和其他非有机覆盖层技术委员会制订的 ISO 2177 : 1985 年的修订版本对 GB 4955—85 进行修订的,在技术内容和编写方法上等同采用国际标准 ISO 2177 :1985。

通过对国家标准 GB 4955—1985 的修订,使之与相应的国际标准等同,可更好地适应国际贸易、技术和经济交流以及采用国际标准发展的需要。

依据 ISO 2177 :1985 对其上一版的修订,本标准对 GB 4955—85 国家标准也作了重大的修改,已由原来的 6 章增至 11 章,增加了引用标准、定义、影响测量准确度的因素、测试报告等章条,附录也增加了附录 B,整个标准内容有较大的充实。

本标准的附录 A 和附录 B 都是提示的附录。

本标准由中华人民共和国机械工业部提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:机械工业部武汉材料保护研究所。

本标准主要起草人:宋智玲、钟立畅。

本标准首次发布于 1985 年。

ISO 前言

ISO 国际标准化组织是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合机构。制订国际标准的工作,一般通过 ISO 技术委员会进行。各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可参加此项工作。

技术委员会通过的国际标准草案,在 ISO 理事会采纳为国际标准之前,先送各成员团体认可,按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可才算通过。

国际标准 ISO 2177 由 ISO/TC 107 金属和其他非有机覆盖层技术委员会制订。

此第二版对第一版(ISO 2177—1972)作了技术修订,它取代第一版。

使用者应注意,所有国际标准都会被修订。因此,除非另有说明,本国际标准所参考的其他国际标准都是其最新版本。

中华人民共和国国家标准

GB/T 4955—1997

idt ISO 2177 :1985

金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法

Metallic coatings—Measurement of coating
thickness—Coulometric method by anodic dissolution

代替 GB 4955—85

1 范 围

本标准规定了测量单层和多层金属覆盖层厚度的阳极溶解库仑法。表 1 列举了典型的金属覆盖层和基体的组合。用现行的电解液(见附录 B)测试其他组合,或为其他组合开发的新电解液而对其进行测试,都必需验证对整个体系的适应性。

本方法适用于测量各种方法得到的覆盖层厚度,包括测量多层体系,如 Cu/Ni/Cr(见 8.6),以及合金覆盖层和合金化的扩散层的厚度。本方法不仅可测量平面试样的覆盖层厚度,而且可测量圆柱形和线材的覆盖层厚度。

表 1 可用库仑法测试的覆盖层和基体的典型组合

覆盖层	基体(底材)							
	铝 ¹⁾	铜和铜合金	镍	Ni-Co-Fe合金(如 Kovar)	银	钢	锌	非金属
镉	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓
铬	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓
铜	✓	仅在黄铜和镀铜上	✓	×	×	✓	✓	✓
铅	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓
镍	✓	✓	×	✓	×	✓	×	✓
化学镀镍 ²⁾	✓	✓	✓	✓	×	✓	×	✓
银	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓

覆盖层	基体(底材)							
	铝 ¹⁾	铜和铜合金	镍	Ni-Co-Fe合金(如 Kovar)	银	钢	锌	非金属
锡	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓
锡-铅合金 ³⁾	✓	✓	✓	✓	×	✓	×	✓
锌	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓

注

1) 对于某些铝合金,可能难于检测到电解池的电压变化。

2) 这些覆盖层的磷或硼含量在一定限度内才能使用库仑法。

3) 本方法对合金组成敏感。

✓ 表示能用本法测试的覆盖层和基体的组合。

× 表示不能用本法测试的覆盖层和基体的组合。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 12334—90 金属和其他无机覆盖层 关于厚度测量的定义和一般规则

3 定 义

本标准采用下列定义。

3.1 测量面积 measuring area

在测试件主要表面上作单个测量的面积。

本方法的测量面积的大小是电解池密封圈所包围的面积。

3.2 参比面积 reference area

要求作规定次数测量的面积。

4 原 理

用适当的电解液阳极溶解精确限定面积的覆盖层,电解池电压急剧变化表明覆盖层实质上的完全溶解,通过所耗的电量计算出覆盖层的厚度。由于阳极溶解方法的不同,被测覆盖层厚度所消耗电量(以库仑计)的计算分为:

- a) 用恒定电流密度溶解时,可由试验开始到试验终止的时间计算;
- b) 用非恒定电流密度溶解时,由累积所耗电量计算,累积所耗电量由电量计累计显示。

5 仪 器

5.1 利用易购元件可装配成适用的仪器,但一般使用专用仪器(见附录 A)。

5.2 采用专用直读式仪器,通常使用制造单位推荐的电解液。覆盖层厚度的计算。是根据电流密度的不同以电测方式完成的。对于其他仪器,记录溶解测量面积(见第 3 章)内的覆盖层所耗电量,以库仑为单位,测量面积通常为任选单位,覆盖层厚度是利用换算系数或表格进行计算。

5.3 应用校正标样检验仪器性能。若仪器厚度读数与校正标样覆盖层厚度相差不超过 $\pm 5\%$,则仪器不需进一步调整就可使用。否则,要排除产生误差的原因,但专用仪器应按制造单位的说明书规定进行校准。

校正标样和待测试样的覆盖层与基体的种类相同,其误差应 $\leq 5\%$ 。如果测量合金覆盖层厚度,则使用正确的校正标样尤其重要。

6 电 解 液

电解液应具有已知的、足够长的贮存寿命,并应具备:

- a) 没有外加电流时,不与金属覆盖层起反应;
- b) 阳极溶解覆盖层的电流效率应尽可能接近 100%;
- c) 当覆盖层被阳极溶解到穿透并且暴露的基体面积不断增大时,电极电位应发生可检测的急剧变化;
- d) 暴露于电解池内的测试面积应完全被润湿。

电解液应根据覆盖层、基体材料、电流密度以及电解液在测试电解池内流动情况来选择。附录 B 叙述了适用于一种试验仪器测试特定基体上各种电沉积层厚度用的典型电解液。

对于专用仪器,一般应按制造单位的推荐选择电解液。

7 影响测量准确度的因素

下列因素可能影响覆盖层厚度测量的准确度。

7.1 覆盖层厚度

通常对厚度大于 $50\mu\text{m}$,小于 $0.2\mu\text{m}$ 的覆盖层的厚度测量 ,在不使用特殊的装置时 ,其准确度都偏低。

覆盖层厚度大于 $50\mu\text{m}$ 时 ,在阳极溶解过程中可能出现明显的斜蚀或侧蚀。斜蚀程度主要取决于搅拌电解液的方法。提高溶解速度 ,即增加测试电流密度 ,可以消除或减少侧蚀现象。

7.2 电流变化

采用恒定电流和计时测量技术的仪器 ,电流变化会引起误差。使用电流 - 时间积分器的仪器 ,电流变化太大可能改变阳极电流效率或干扰终点而导致误差。

7.3 面积变化

厚度测量的准确度不会高于已知测量面积所达到的准确度。由于密封圈的磨损、密封圈压力等引起的面积变化可能会带来测量误差。如果电解池设计得使密封圈总是给出有精确限定的测量面积¹⁾ ,则可获得高得多的准确度。在某些场合下 ,测量阳极溶解覆盖层的面积 ,再相应地进行校正 ,这样得到的结果会准确些。

7.4 搅拌(如有要求)

不适当的搅拌会导致错误的终点。

7.5 覆盖层和基体间的合金层

库仑法测量覆盖层厚度一概假设覆盖层和基体间存在着界限分明的界面。如果覆盖层和基体间存在着合金层 ,如热浸²⁾得到覆盖层的情况 ,库仑法的终点可能发生合金层内的某一点 ,以致给出比没有合金化覆盖层厚度较高的厚度值。

7.6 覆盖层的纯度

与覆盖层金属(包括合金金属)共沉积的物质可以改变覆盖层金属的有效电化学当量、阳极电流效率和覆盖层密度。

7.7 测试表面的状态

油、脂、漆层、腐蚀产物、抛光配料、转化膜、镍覆盖层的钝化等会干扰测试。

7.8 覆盖层材料的密度

由于库仑法实质上是测量单位面积上的覆盖层质量 ,因此覆盖层金属的密度偏离正常值会引起线性厚度测量相应的偏差 ,合金组成的正常变化引起合金密度和电化学当量的变化虽然小 ,但不容忽视。

1) 在某些情况下 ,改用覆盖层厚度校正标样校正仪器 ,可使因测量面积变化而引起的误差最小 ,这种覆盖层厚度校正标样的制作应与实际测试条件相似 ,测试弯曲表面尤应如此。

2) 见 A1 脚注。

7.9 电解池清洁度

在某些电解液中,作为阴极的电解池上可能发生金属沉积。这种沉积能改变电解池电压或阻塞电解池孔径,因此每次测试前后都应检查和维护电解池的清洁。

7.10 电路连接处的清洁度

使用非恒电流类型的仪器时,如果电路连接处不清洁,会干扰电流/电位关系,并导致错误的终点。

7.11 校正标样(如果使用)

使用校正标样的测量,要受到校正标样附加误差的影响。如果要测定合金覆盖层的厚度,一般需要使用合金覆盖层校正标样,并且按相同的程序测试覆盖层校正标样和被测试件。

7.12 不均匀溶解

如果测量面积上覆盖层的溶解速度不均匀,则可能使终点提前而使结果偏低,因此测试后应检查溶解后所得到的表面,以验证绝大部分的覆盖层已溶掉。在某些基体上会留下可见的但其影响已在测量误差范围内的部分覆盖层。

覆盖层中的杂质、覆盖层表面和界面的粗糙度以及覆盖层的孔隙会引起电解池电压的波动,这样的波动会使终点提前。

8 操作程序

8.1 概述

商品仪器的操作步骤,电解液的使用,以及在必要时对仪器的校正(见 5.3),都应遵照制造单位的使用说明书进行。应特别注意第七章所列举的因素。

8.2 预置电压

如果使用需要预置电压的仪器,应该注意实际电压值取决于特定的金属覆盖层、电流密度、电解液浓度和温度,以及端头连接的电路电阻。由于这些原因,应先做一次测值试验。

8.3 测试表面的准备

如果有必要,用适当有机溶剂清洗测试表面(见 7.7),也可能需要用机械的或化学的方法活化测试表面,但必须小心仔细,避免伤及金属。

8.4 电解池的使用

将已装好弹性密封圈的电解池压在覆盖层上,使其一已知面积暴露于测试电解液中。若电解池体是金属的,如不锈钢,则一般作为电解池的阴极,但有些场合是插入一个

适当的阴极(在某些仪器中兼作电解液搅拌的机械部件)。

8.5 电解

加入适当的电解液,确保测量表面上没有气泡。如需要,在电解池内放入搅拌器,连接电路,让搅拌器正常工作,连续电解到阳极电位或电解池电压急剧变化或自动切断测试而指示出覆盖层溶解完毕。

8.6 底层覆盖层

测量两层或多层覆盖层时,在测量上层之后,要保证整个测量面积内的上层覆盖层完全退除。用适当的吸液装置吸去电解池内的电解液,用蒸馏水或去离子水洗净电解池。

在操作过程中,任何时候不得挪动电解池而导致其位移,如有位移,则不论位移大小,试验必须作废。

测量下一层覆盖层时,重置仪器控制,加入相应的电解液,按前述方法继续试验。

8.7 测试后的检查

测试结束后,移去电解池内的电解液,用水清洗,提起电解池,检查试样上密封圈所围面积内的覆盖层是否完全退除(见 7.12),以确定该次测试是否有效。

8.8 圆柱试样上的覆盖层

若表面积太小而不能使用带有常规弹性密封圈的电解池时,可用电解容器和相应的固定装置来代替。必要时使用搅拌器。这种装置必须可调整,应预调到使试样有一已知长度浸没于电解液中。直读式仪器,尤其是电解池尺寸可更换的仪器,要计算试样浸没长度,以使处于任何一个作为阴极的电解池中的试样,有着相同的已知测试面积。

在大量应用时,可以使用同样的电解液,但为了获得仪器最佳灵敏度和准确度,需要调整操作条件,如截止电压和退镀电流。

注:为保证准确度需要有准确的退镀面积,而主要的误差源是弯液面和电解液表面的电场。

9 结果表示

覆盖层厚度 d 用 μm 表示,按下述公式计算:

$$d = 10000k \frac{QE}{A\rho} \quad (1)$$

式中: k ——溶解过程中的电流效率(当电流效率为 100% 时, k 等于 1);

E ——测试条件下覆盖层金属的电化学当量, g/C ;

A ——覆盖层被溶解的面积,即测量面积, cm^2 ;

ρ ——覆盖层的密度, g/cm^3 ;

Q ——溶解覆盖层耗用的电量, C ; 若不是使用积分式仪器测试时, 则 Q 按下式计算:

$$Q = It \quad (2)$$

式中: I ——电流, A ;

t ——测试持续时间, s 。

厚度 d 可表示为:

$$d = XQ \quad (3)$$

此处 X 在已知金属覆盖层, 电解液和电解池条件下为常量。 X 值既可由密封圈露出的试样面积、阳极溶解的电流效率(通常为 100%)、电化学当量和覆盖层金属的密度进行理论计算, 也可以通过测量已知厚度的覆盖层试验确定。

大多数商品仪器, 既可由仪器直接读出厚度, 也可以用相应于电解池露出的测量面积和覆盖层金属的系数将仪器读数转换为厚度。

10 测量不确定度

测试仪器和操作过程应使覆盖层厚度的测量结果在其真实值的 10% 以内。

11 测试报告

测试报告应包括下列内容:

- a) 参照本标准的标准号;
- b) 测试试样名称或编号;
- c) 进行测量的面积, cm^2 ;
- d) 参比面积的位置;
- e) 在覆盖层试件上作测量的各个位置;
- f) 所用电解液的标记或编号;
- g) 每个测试面积上测量的厚度, 以 μm 表示, 每个报告的测量值的平均测量次数;
- h) 任何不同于本方法的说明;
- i) 影响结果的因素;
- j) 所用仪器的名称或型号;
- k) 日期;
- l) 操作者和测试实验室的名称。

附录 A

仪器类型

(提示的附录)

A1 概 述

仪器的工作方法可以是下列两种中的任何一种：

- a) 在恒定的电解电流下测量阳极溶解的时间；
- b) 用电流时间积分法，测量试验时间内所耗用的电量。

对于前者，通过电解池的电流必须控制在一恒定值，并用计时器测量测试起点到终点的时间。对于后者，用电量计测量耗用的电量，不需要精确知道电流的大小和单独测量时间间隔。

仪器显示的结果可以用时间单位表示，也可以用电流和时间乘积(电量)单位表示，或通过计算装置直接以厚度表示。

用适当的电压表观察电解池电压的突变可确定测试终点，或用电路断开装置自动终止测试。在用电路断开装置的情况下，将电路断开装置调整在电解池退镀的切断电压值或电解池电压增长率的预置值¹⁾时发生动作。

库仑仪上的其他非必备但却有用的器件可包括数字显示器，能准确地检测终点的电子计时器和开关，以及可容许不同大小的测试电解池或使用不同电流密度的器件。测试电解池的密封圈应能简便更换。

许多现代仪器能直接显示厚度测量的结果，并在每次测试开始可给电路断开装置自动设定其断开控制值，以使在正确的终点终止测试。

A2 电 解 池

电解池为一容器，通常为圆柱形，通过非导电的弹性密封圈(如用橡胶或塑料材料制成)固定于试件上。电解池若由金属(如不锈钢)制作，其本身可作为阴极，此时密封圈作为阴极和阳极间的绝缘体。

若电解池由绝缘材料制成，则应使用单独的阴极，并在试验开始前浸入电解池中。

1) 对于热浸层或覆盖层与基体金属间可能形成扩散层或其他覆盖层，这个预置值或者是除去主要覆盖层露出扩散层时的值，或者是除去扩散层完全露出基体金属时的值。

密封圈所包围的面积必须精确限定,并且应小到能用于曲面。测量形状复杂基体上的覆盖层厚度可能需要更小的电解池。由于形状问题,特别要注意密封面积的大小和在测量中的限定状态。对于任何电解池,本方法的准确度很大程度上受测量面积的准确度控制。当给定测量面积的密封圈放置在曲面上,若测试中出现不准确的测量值时,则应视曲面的曲率选择更合适尺寸的密封圈,或更换新密封圈以及检查密封圈在测量中的限定状态。密封圈磨损或端面歪料也会带来附加误差。对此可用肉眼检查被溶解的覆盖层圆周来估计这个误差。

对于基本上是平面基体,通常退镀面积为 0.2cm^2 ,而对于弯曲表面,可根据退镀面积直径,用表 A1 所示尺寸的电解池进行测量。

表 A1 曲面上测量用电解池尺寸

退镀面积直径	退 镀 面 积	曲面最小直径
cm	cm^2	cm
0.32	0.080	3.0
0.22	0.038	1.0
0.15	0.018	0.4

附 录 B

常用电解液

(提示的附录)

虽然用某些专用的电解液(以及可能用本附录中所列的某些电解液)时能使用较高的电流密度,但下列电解液(B1到B16)在电流密度为 $100 \sim 400\text{mA}/\text{cm}^2$ 的范围内才基本上达到 100% 的阳极电流效率。不过,有几种电解液仅在电流密度范围的下限或上限时才适用,它们用“*”号标出。

这些电解液基本上是以 100% 的阳极电流效率溶解金属覆盖层,所以厚度(以 μm 计)可按公式:

$$d = 10000 \frac{QE}{A\rho}$$

准确计算。或由此公式计算出的仪器系数计算(符号定义见 9 章)。用这些电解液不必使用覆盖层厚度校正标样。一般按上述表达直接计算所提的结果比用覆盖层厚度

校正标样校正库仑仪所得的结果更准确¹⁾。

B1 至 B4 中的电解液应用分析纯级试剂和蒸馏水或去离子水制备。溶液浓度的少量变化不会影响结果的准确度。但若使用根据预置电压而自动断开的仪器时,则会影响电压预置。除 B9 外,所有电解液贮存寿命在 6 个月以上。

应根据制造单位建议或说明考虑这些电解液是否可用于该制造单位的仪器,以及对于某些特殊的覆盖层与基体组合是否需要专用的电解液,B1 至 B16 中所述的电解液的应用概括列于表 B1。

表 B1 电解液的应用

覆盖层	基 体					
	铝	铜和铜合金(如黄铜)	镍	钢	锌	非 金 属
镉	×	B1	×	B1	×	B1
铬	B2 和 B4	B3	B2 和 B4	B2	×	B2 和 B4
铜	B5 和 B6	×	B6	B5	B7	B5 ,B6 和 B7
铅	×	B8	B8	B8	×	B8
镍	B9	B10	×	B9	×	B8 和 B10
银	×	B11	B11	×	×	B11
锡	B13	B12	B12	B12	×	B12 和 B13
锡-镍合金	×	B16	×	B15	×	B15 和 B16
锌	×	B14	×	B14	×	B14

B1 钢、铜或黄铜上镉覆盖层用电解液

制备每升含 30g 氯化钾(KCl)和 30g 氯化铵(NH₄Cl)的溶液。此电解液需严格的预置电压。

B2* 钢、镍或铝上铬覆盖层用电解液

用水稀释 95mL 的磷酸(H₃PO₄ ρ = 1.75g/mL)至 1000mL,加 25g 的铬酐(CrO₃)。

1)直接计算和使用校正标样两者都有必须考虑的内在误差,例如试验电解池的直径有 3%的误差,会在测量中带来 9%的误差。

注意 磷酸会引起灼伤,避免其与眼睛和皮肤接触。

铬酐与易燃材料接触可能着火和引起灼伤,应避免吸入其粉尘,并避免与眼睛和皮肤接触。

本溶液只适用于约 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和厚度不大于 $5\mu\text{m}$ 的覆盖层,其测量误差大约是 $\pm 10\%$ 。

注 铬在此电解液中以及在 B3 和 B4 电解液中的阳极溶解可生成六价铬离子 Cr^{6+} ,计算厚度时底使用 Cr^{6+} 的化学当量。

B3* 铜或黄铜上铬覆盖层用电解液

制备每升含 100g 碳酸钠(Na_2CO_3)的溶液。

此电解液只适用于约 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和厚度不大于 $5\mu\text{m}$ 的覆盖层。

B4* 镍或铝上铬覆盖层用电解液

用水稀释 64mL 的磷酸(H_3PO_4 , $\rho = 1.75\text{g}/\text{mL}$)至 1000mL。

注意 见 B2。

此电解液最好在电流密度约 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时使用,专门用于测量薄的或装饰性铬覆盖层(见 B2 的注)。

B5 钢或铝上铜覆盖层用电解液

将 800g 硝酸铵(NH_4NO_3)溶于水中,稀释至 1000mL 并加入 10mL 氨水(NH_3 , $\rho = 0.88\text{g}/\text{mL}$)。

注意 硝酸铵在强热下可能爆炸,与易燃物接触可能引起火灾,勿与热源和易燃物接触。

氨能引起灼伤,刺激眼睛、呼吸系统和皮肤,避免吸入其蒸气,防止其与眼睛、皮肤接触。

此电解液测出的厚度结果比正确值约低 $1\% \sim 2\%$ 。

B6 镍或铝上铜覆盖层用电解液

将 100g 硫酸钾(K_2SO_4)溶于水中,稀释至 1000mL,然后加 20mL 磷酸(H_3PO_4 , $\rho = 1.75\text{g}/\text{mL}$)。

注意 见 B2。

B7 锌或锌合金压铸件上铜覆盖层用电解液

用浓度不低于约 30%(m/m)的纯六氟硅酸(H_2SiF_6)。

注意 六氟硅酸能引起灼伤,并且会因吸入,皮肤接触以及吞咽而致入中毒,避免吸入其蒸气,防止其与眼睛和皮肤接触。

此溶液在很低的电压下能以 100% 的电流效率溶解铜覆盖层,在测试终点露出的锌基体上几乎没有阳极腐蚀。不过在测试面积内的锌层上留有微量点状铜,这些痕迹铜虽然可见,但一般不会影响结果的准确度。

着重注意:

a) 使用分析纯六氟硅酸,应基本上没有氯化物和硫化物之类的杂质,以免在测试终点时对锌基体产生阳极腐蚀。

b) 此酸不应有太高的水份含量,它会导致 a) 中所述的相同影响。若所用酸的水份含量太高,可在酸中溶解少量六氟硅酸镁,以克服其不利影响。

B8 钢、铜或镍(不论有无锡底层)上铅覆盖层用电解液

制备每升含 200g 乙酸钠(CH_3COONa)和 200g 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)的溶液。

此电解液的电流效率可能稍低于 100%,但测试误差不会大于 5%。

B9 钢或铝上镍覆盖层用电解液

将 800g 硝酸铵(NH_4NO_3 ,见 B5 注意)溶于水,稀释至 1000mL,并加入 50mL 浓度为 76g/L 的硫脲($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)溶液。

本混合溶液的贮存寿命相当短,因此应在使用前 5 天以内制备,可用预先配制好的 800g/L 硝酸铵和 76g/L 硫脲溶液混合而成。两种预配溶液的贮存寿命至少有 6 个月。

注

- 1 镍覆盖层钝化会降低此电解液的电流效率,在镍表面钝化时,该溶液不能以 100% 电流效率溶解镍。由于在测镍覆盖层厚度前,用磷酸电解液除铬面层,磷酸电解液的阳极化作用也会使镍覆盖层表面钝化。
- 2 测试期间电解池电压能指示出此现象的发生,若在约 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ 下测试,以 100% 电流效率溶解镍的电解池电压一般低于 2.4V,而电解池电压为 2.5V 或更高时,则通常说明镍以比 100% 电流效率低很多的状态溶解,此时一般伴着镍的电抛光。或者说明在释放氧气而不发生镍的溶解。
- 3 如有必要,可以在测试前向电解池加入少量的稀盐酸($1\text{mol}/\text{L} \leq c(\text{HCl}) \leq 2\text{mol}/\text{L}$)将镍活化。0.5 ~ 1min 后移去酸液并淋洗干净,然后加入硝酸铵/硫脲电解液测试镍层厚度。

D10* 铜、黄铜或其他铜合金上或不锈钢上镍覆盖层用电解液

用水稀释 100mL。盐酸(HCl , $\rho = 1.18\text{g}/\text{mL}$)至 1000mL。

注意:盐酸会引起灼伤,刺激呼吸系统,应避免吸入其蒸气,防止其与眼睛、皮肤接触。

此电解液仅在 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右的电流密度下测铜或铜合金上镍覆盖层时结果才可靠。不适用于 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右的电流密度。

注:电解液 B9 和 B10 也适用于测试钴、钴-镍或镍-铁合金覆盖层的厚度,钴和铁的电化学当量非常接近于镍的电化学当量。因此按纯镍计算这些合金层厚度不致出现明显的误差。

D11 铜、铜合金或镍上银覆盖层用电解液

制备 100g/L 的氟化钾 (KF) 溶液。

注意 :氟化钾被吸入 ,与皮肤接触以及吞咽后会中毒 ,避免吸入其粉尘 ,防止其与眼睛及皮肤接触。

此电解液适合于暗银覆盖层或含硫光亮剂的亮银覆盖层。但不宜用于含有少量铋或铊的亮银合金覆盖层。

注 :任用 B11 电解液测试银覆盖层时 ,容易使银沉积在不锈钢电解池的内壁上 ,此沉积物为一均匀覆盖层 ,不会阻塞孔口 ,但会降低溶解银覆盖层所需的电解池电压。因此 ,在每次测试以后 ,需用硝酸溶解不锈钢电解池上的银沉积物。

B12 钢、铜合金或镍上锡覆盖层用电解液

用水稀释 170mL 的盐酸 (HCl , $\rho = 1.18\text{g/mL}$) 至 1000mL。

注意 :见 B10。

此溶液在很低的电解池电压下溶解覆盖层 ,在测试终点时不会产生对基体的阳极腐蚀。可是在测试期间 ,溶液中的锡容易在阴极(如不锈钢电解池)上形成海绵状沉积物。一段时间后 ,此沉积物会阻塞电解池孔口 ,而在测试很厚的甚至一些较薄的锡覆盖层时会提前终止试验 ,所以每次测试前后必须清除电解池孔口上的沉积物。

注 :此电解液有 100% 的电流效率。

B13* 铝上锡覆盖层用电解液

用水稀释 50mL 硫酸 (H_2SO_4 , $\rho = 1.84\text{g/mL}$) 至 1000mL ,仔细将酸缓缓地加入水中 ,在溶液中溶解 5g 的氟化钾 (KF)。

注意 :见 B11 ,硫酸会引起严重灼伤 ,防止其与皮肤、眼睛接触 ,不得将水加入硫酸。

B14 钢、铜或黄铜上锌覆盖层用电解液

制备 100g/L 的氯化钾 (KCl) 溶液。

此电解液要求比较严格的预置电压 ,但不如测试镉覆盖层那么严格(见 B1)。

B15* 钢上锡 - 镍合金用电解液

将 100mL 磷酸 (H_3PO_4 , $\rho = 1.75\text{g/mL}$) 和 50mL 盐酸 (HCl , $\rho = 1.18\text{g/mL}$) 以及 50mL(在室温下呈饱和状态)的草酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶液混合。

注意 :见 B2 和 B1 ,草酸与皮肤接触或吞咽后能造成伤害 ,避免其与眼睛、皮肤接触。

此电解液只适用于约 100mA/cm^2 的电流密度 ,发现此电流密度下合金中的锡呈二价锡离子溶解。对于以二价锡形式溶解的 65/35 锡 - 镍合金 ,必须使用正确的电化学当量 ,即 0.453mg/C 来计算厚度。为获得更高准确度 ,应按实际合金组成调整该系数(见 7.8)。

B16* 铜或黄铜上锡 - 镍合金用电解液

制备含有 12g 氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 13g 无水氯化锡(SnCl_4) 200mL 水、40mL 盐酸(HCl , $\rho = 1.18\text{g/mL}$)以及 50mL 磷酸(H_3PO_4 , $\rho = 1.75\text{g/mL}$)的溶液。

注意 :见 B2 和 B10 ,氯化镍具有有害的粉尘 ,刺激眼睛和皮肤 ,避免吸入该粉尘 ,勿与眼睛、皮肤接触。

四氯化锡引起灼伤 ,刺激呼吸系统 ,勿与眼睛、皮肤接触 ,不允许因疏忽与水接触。

此电解液适用于约 400mA/cm^2 的电流密度 ,在此电流密度下合金中的锡呈四价锡离子溶解。对于以四价锡形式溶解的 65/35 锡 - 镍合金 ,应该使用正确的电学当量 ,即 0.306mg/C 来计算厚度。为获得更高的准确度 ,则应按实际合金组成调整系数(见 7.8)。

金属及其覆盖层 大气腐蚀试验 现场试验的一般要求

GB/T 6464—1997

前 言

本标准等效采用 ISO 8565 :1992《金属和合金 大气腐蚀试验 现场试验的一般要求》。

本标准在编写中 将 ISO 8565 :1992 的部分章节进行了调整。将该国际标准的 4.4.1、4.4.2、4.4.3 合并作为本标准的第 5 章 ,因它们都是说明试验架。将该国际标准的第 5 章改为本标准的 4.5 ,作为整个暴露试验场一章中的一部分 ,这样结构较为清晰。另外增补了暴露试验初期半年内试样检查的间隔时间 ,以利于发现试样早期腐蚀现象 ,这是 ISO 8565 :1992 中没有的。

本标准与 GB 6464—86 相比 ,加入了金属和合金材料作为试验对象 ,因而试验材料种类及试样类型有所增加。

本标准自发布实施日起代替 GB 6464—86《金属和其它无机覆盖层 静置户外曝晒腐蚀试验一般规则》。

本标准附录 A 是标准的附录。

本标准由中华人民共和国机械工业部提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位 :机械工业部武汉材料保护研究所。

本标准主要起草人 :张三平、萧以德、张艳。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各个国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合组织。制定国际标准的工作,一般通过 ISO 各技术委员会进行。各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可以参加工作。在电工标准化的各方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)密切合作。

技术委员会制定的国际标准草案先送各成员团体投票,按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可,才可出版为国际标准。

国际标准 ISO 8565 由 ISO/TC 156 金属合金腐蚀技术委员会制定。它注销并取代国际标准 ISO4542 :1981《金属和其它无机覆盖层——静置户外曝晒腐蚀试验的一般规则》。

本国际标准的附录 A 是标准的附录。

中华人民共和国国家标准

GB/T 6464—1997

eqv ISO 8565 :1992

金属及其覆盖层 大气腐蚀试验 现场试验的一般要求

Metals and its coatings—Atmospheric corrosion
testing—General requirements for field tests

代替 GB 6464—86

引 言

进行大气暴露条件下腐蚀试验的目的在于：

- 获得金属、合金¹⁾及其覆盖层和其他无机覆盖层在大气环境下的耐腐蚀性能数据；
- 评价在给定的试验室条件下和大气环境下试验结果之间的相关性；
- 评价特殊金属的腐蚀类型。

本标准包括试样在试验站大气环境作用下的暴露及定期检查；但是，它不包括使用条件下的腐蚀试验。

金属的腐蚀速率取决于大气腐蚀试验场的环境。金属腐蚀速率和大气变量之间的关系复杂，因此，现场试验结果不能准确地预测使用性能，但是对金属及其覆盖层的使用性能可以提供指南。

1 范 围

本标准规定了大气条件下金属及其覆盖层的静置腐蚀试验一般要求。这种试验可在露天或有遮蔽条件下进行。

本标准涉及的试验材料还包括其他无机覆盖层。

本标准也适用于室内试验。

1) 以下统称之谓“金属”。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB 6461—86 金属覆盖层 对底材为阴极的覆盖层 腐蚀试验后的电镀试样的评级(eqv ISO 4540 :1980)
- GB 11377—89 金属和其他无机覆盖层 储存条件下腐蚀试验的一般规则(eqv ISO 4543 :1981)
- GB 12335—90 金属覆盖层 对底材呈阳极性的覆盖层 腐蚀试验后的试样的评级(eqv ISO 8403 :1991)
- JB/T 6074—92 腐蚀试样的制备、清洗和评定
- ISO 4221 :1980 空气质量——环境空气中二氧化硫质量浓度的测定——钽试剂分光光度测定法
- ISO 9225 :1992 金属和合金的腐蚀——大气腐蚀性污染物的测定
- ISO 9226 :1992 金属和合金的腐蚀——大气腐蚀性——评价腐蚀性用的标准试样的腐蚀率测定地面气象观测规范¹⁾

3 试样的要求

3.1 试样的类型

3.1.1 平板试样

一般选用矩形平板试样,因其容易称重和测量,而且其形状简单便于固定在试验架上。试样尺寸应能保证准确的评价,以 $150\text{mm} \times 100\text{mm}$ 为宜。试样的厚度应当足以保证试样能够经受规定的试验周期,还应该考虑到某些材料的力学效应和晶间腐蚀的可能性,试样厚度以 $1 \sim 3\text{mm}$ 为宜。

对于金属覆盖层的试验,试样的表面面积应当尽可能大,任何情况下都不得小于 50cm^2 ($5\text{cm} \times 10\text{cm}$)。如果采用面积小于 50cm^2 的镀覆件,则可以将同类试样组合而达到所要求的最小表面积,但是这种情况所得到的结果不宜与专门制备的上述最小面积的试样所得的结果进行比较。

¹⁾中央气象局编定(1979年)。

3.1.2 形状不规则试样

螺栓、管材、棒材、角铁,甚至组合件都可作为试样进行试验。

如果只对管外表面进行腐蚀试验,管端应进行封闭处理。

复杂的试样(如组装件),可能有缝隙、积水阱、焊接部位以及异类金属接触等情况,因此必须考虑这些因素对组合件耐蚀性的影响。还应注意组装件的放置,以模拟组装件实际使用情况。

3.1.3 焊接试样

焊接件大气腐蚀试验的目的在于揭示由于焊接金属与母材之间金相或成分的差别而导致焊接区的选择腐蚀倾向。焊缝应处于试样中部,并与其长边平行;如技术条件要求,也可与其长边垂直。

3.2 试样的制备

由于大气腐蚀试验可能要延续很多年,因此应确保试样清晰可辨并认真记录数据。通常试样要从大的金属板上切取,然后去毛刺。这些加工过程可能会损伤试样表面,并且导致一些金属冶金状态的明显变化(例如,剪切或切割边沿的加工硬化)。应避免表面损伤,除非规定评价加工硬化状态的影响,否则应通过机加工消除。其他的操作,如火焰切割、锯开和研磨也可能造成类似损伤。通常裸板度样表面粗糙度 R_a 为 $0.8\mu\text{m}$,但当试验结果欲与使用性能比较时,被暴露的试样表面状况应与使用状态下的一致或相似。

可采用有机溶剂或碱性溶液脱脂。脱脂工序可与机械或化学除氧化皮处理结合,以除去表面轧制氧化皮、热处理氧化皮或锈。

各种金属去除氧化皮处理方法可参照 JB/T 6074。

对金属和覆盖层要绝对避免采用能侵蚀试样表面的清洗方法。

3.3 搬动

试样清洗完后,要尽量减少搬动。在搬动时要戴清洁的手套。

3.4 试样的标记

标记试样使之在试验期间不发生混淆。标记号在整个暴露期间应清晰、耐久,并且应标于试样中不影响试验结果检查评定的区域。

试样可打上合适的号码。对于金属试样,可打缺口或钻孔,以满足清晰、耐久要求。其他合适的标记方法也可以采用,如在试样上用尼龙丝挂耐蚀材料制成的号码牌。

对于金属覆盖层在涂覆保护层之前先打定位标识缺口或钻标识孔。制定一张详细的试样布局图,标明试样的类别、暴露日期以及暴露架位置。

3.5 试样数量

每一试验周期,用于预定评价的每一类试样数量不得少于3件,但是按照统计学的要求,更复杂的试验方案需要更多的试样。

3.6 对比和参比试样

为了满足各种控制和对比要求,试验方案中应安排额外试样。

3.6.1 对比试样

与暴露试样材料相同,储存在无腐蚀条件(见3.7)下的对比试样,可用于测定暴露试样经试验后的物理、化学性能的变化。

3.6.2 参比试样

当试验新材料或改进材料时,采用原有(已知)材料制备参比试样进行对比试验。参比试样与新材料试样一起进行暴露试验。

3.7 贮存

试样在暴露试验前的贮存期间以及对比试样的贮存期间,应避免机械损伤以及同其他试样的接触。试样贮存室应控制温度,而且相对湿度应不大于65%。特别敏感的试样应存放在干燥中或密封在有干燥剂的塑料袋中(见GB 11377)。

3.8 试样数据记录

对每一系列的试验试样,记录评价腐蚀效果所需要的数据(见第8章)。这些记录应包括:

a)无覆盖层的金属试样

- 化学成分;
- 质量;
- 形状和尺寸;
- 表面精饰特征;
- 热处理;
- 基本的物理性能(力学、电或物理化学性能)以及表面粗糙度;
- 试验前试样表面初始状态(对在大气条件下长期暴露会改变其结构的金属);
- 试样制备方法;
- 金属表面处理方法;
- 符合相关标准或牌号的金属;
- 评价各个性能时,所采用的试验方法规范;
- 制备试样的中间产品规范。

b)金属覆盖层试样

- 基体金属的规范；
- 镀覆前表面处理方法；
- 镀覆工艺及镀覆材料的规范；
- 覆盖层厚度；
- 覆盖层基本性能(即孔隙、硬度、延性等)及评价这些性能所采用的试验方法。

c) 部件或零件

——试验样品性能的基本参数(即厚度、孔隙、硬度、延性等),评定这些性能时所采用的试验方法以及试验开始前这些性能的原始值。

记录并小心保存试样试验之前的目视检查结果,以及必要的拍照记录。

4 大气腐蚀试验场

4.1 大气暴露类型

a) 露天暴露,即直接暴露在整个大气条件和大气污染环境中。

b) 遮蔽下暴露,即在遮蔽下或在局部封闭的空间,如百叶箱内暴露,使试样不受雨水和阳光的照射。在后一种遮蔽暴露条件下,试样还受到百叶箱侧壁的保护。

由于可以采取不同遮蔽暴露方式,因此,要详述遮蔽及试样暴露方法。在不同遮蔽方式下所获得的结果不能简单地进行对比。

4.2 试验场要求

选择能正常暴露于气候环境充分作用下的场地作为试验场。试验场附近如有建筑、结构物、树木以及某些地理形貌,如:河流、湖泊、小山、洞穴,可能对风、污染源或阳光产生不希望的遮蔽或暴露。除非这些周围环境因素的影响是试验的部分内容,否则应当予以避免,或者如存在应在报告中注明。试验场中灌木丛等植物的存在,会影响温度和湿度的分布,因此,也应当将其除去或者限制其高度不超过 0.2m;也可通过将试验架装置在排水良好的地面,或用砾石、混凝土铺砌的地基上来控制其影响。

如果在试验架附近施用控制植物生长的化学物质时,则应防止这些化学物质接触任何试样,并采取安全防范措施。

进行有遮蔽条件下的大气腐蚀试验,应制订合适的措施,以避免对相邻露天暴露的试样产生任何不必要的影响。

4.3 试验场位置

试验场应当设置在与材料使用环境类似的有代表性的场所。

可分为两类试验场;

a)代表区域气候条件的永久性试验场,这些区域气候大致分为工业、乡村、城市和海洋性气候。

b)仅仅在预定期间,进行特殊腐蚀试验选定的临时试验场。

试验场位置应便于定期观察试样,并能记录或评价4.5中所规定的环境因素。最好在气象站或其附近设置大气暴露场。

4.4 试验场安全性

大气腐蚀试验场应有防盗、防损坏或防其他变动的适当安全保障。

安全围墙不得影响试验,例如,不要使一些试样比其他试样受到更多的阴影遮蔽,或更多的为飘雪覆盖。

4.5 环境因素

为了进一步评价腐蚀测量结果,需要说明试验场的大气条件。这种说明,可按ISO 9226通过直接测定标准试样腐蚀速率来表述;对于永久性试验场,则通过实际测量或从其他来源的大气数据来表述。

如果采用其他来源的大气数据,则要说明来源及其与试验场的大致距离。

表征大气条件所需要的环境数据有:

——气温,以 $^{\circ}\text{C}$ 表示;

——大气相对湿度,以%表示;

——雨、雪沉降量,以 mm/d 表示;

——日照强度和持续时间;

——按ISO 9225测定的 SO_2 沉降率,以 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 表示或以浓度 mg/m^3 表示;

——按ISO 9225测定的氯化物沉降率,以 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 表示,这一般只针对海洋环境试验场。

附录A(标准的附录)提出了这些因素的合适监测频率。

其他因素,诸如沉降持续时间、实际润湿时间、风向和风速、雨水pH值、气体和粒子污染物的量,也要收集或按试验特殊要求进行测量。

将腐蚀产物除去后,按照JB/T 6074规定测量标准试样的腐蚀速率。

应按《地面气象观测规范》进行试验站气象测量。 SO_2 浓度测定最好按ISO 4221进行,污染性测量按ISO 9225进行。

5 暴露架

5.1 大气暴露架

暴露架用于固定试样,保证试样在试验过程中不受损坏,试样的腐蚀不受其他材料的影响。暴露架的设计要保证其全部或部分地暴露于大气环境之中。

只要强度和耐久性合适,采用金属型材或木材制作暴露架均可。可根据需要在适当处理后或在已涂底漆的金属表面上涂色漆,以加强保护。暴露架也可由经适当保护和处理的木材制造。

暴露架应设计得能使被固定试样的整体尽可能地暴露出最大面积,其目的在于能按试验要求评价试样朝天一面暴露和朝地一面暴露的差别。另外,试验架的结构件不能遮挡试样。

暴露架固定试样的方法要避免邻近试样相互接触、相互遮蔽或影响另一些试样,还要使试样与暴露架之间能够完全电绝缘。配有固定孔洞的开槽陶瓷绝缘端子或者用惰性、耐久塑料制得的类似装置能符合此要求,还可选用配有电绝缘套或垫圈的螺栓、螺钉。试样与其固定装置之间的接触面积要尽可能小。

暴露架要设计成能使试样朝天面与地平线成 45° (30° 也可)进行暴露,或者能按试验方案要求的其他方向暴露。

暴露架要设计得能使试样不受暴露架或其他试样滴水以及地面溅水的影响。试验场中安装的暴露架也会引起雪的局部堆积,因此,试样暴露需要一个距地面的最低高度。选用的最低高度应可防止雨水飞溅和积雪掩埋,此高度不应低于 0.75m 。

暴露架的设计承载量应为装满试样时最大静载荷与风和雪引起的附加载荷之和。暴露架应牢牢固定于地面,试样不应因大风而移动或者掉落。

便利的方法是将试样规格标准化或将试样尺寸规定一定范围,这可简化暴露架设计和固定试样的方法。

为使大气腐蚀产物和污染物能积聚并防止其被雨水冲去,需要在有遮蔽条件下进行暴露试验。其暴露于大气介质中的程度将决定暴露架的具体设计。

5.2 遮蔽暴露用的遮蔽物

当在像伞形屋顶的遮蔽下暴露时,试样也要置于试验架上。

通常的屋顶材料可用于这种伞形屋顶。屋顶要倾斜,以便能排水;并且应能防止屋顶雨水滴落和地面溅水。屋顶也要一定程度上能防止太阳对试样的照射。屋顶距地面最大高度不超过 3m ,而且屋檐距试验架边缘水平距离也不应超过 3m 。

5.3 封闭暴露试验箱

进行封闭暴露用的百叶箱的设计与标准气象百叶箱的设计一样,要能防止大气沉降物、阳光照射和风,但是允许空气从外流入。箱壁外表面和门要涂装成白色。

百叶箱应是活动型的,牢固而稳定,箱内和外部大气之间能进行交换。并且,雨和雪也仅能少量地透进箱内部。箱的地板离地面至少为 0.5m。

百叶箱内部尺寸要适合于置于架上或搁置于箱内的试样数量。试样架的设计、试样的布置和放置要使得空气能在试样之间自由流通,防止在箱内偏角处形成特殊的微气候条件。

百叶箱要置于试验场的空旷区域内,如果在同一试验场要放置一个以上的百叶箱,则二个箱间的距离应能保证不使两个箱内的气候条件相互影响。箱距不能小于箱高度的两倍。

6 试样放置

按以下方式放置试样：

- 各个试样与任何在试验条件下会影响其腐蚀的材料之间不要发生接触；
- 腐蚀产物以及含有腐蚀产物的雨水不能从一个试样表面滴落到另一试样上；
- 便于观察试样表面；
- 便于取样；
- 防止试样掉落(例如受风作用)偶然污染或损坏；
- 在有遮蔽暴露时,试样都应处于各个方向空气能均匀流通的相同条件下；
- 对于露天暴露,当暴露地点在北半球时试样表面一般朝南,在南半球时则朝北,但是也要考虑其他腐蚀源(像海洋)的方向,除非另有规定或协议,试样对地平面通常最好成 45° 倾斜(或者当允许时成 30° 倾斜)；
- 除非另有规定或协议,遮蔽暴露的试样最好与地面成 0°、30°、45°、60° 或 90° 倾斜；
- 试样随意放置于试验架整个有效的范围内进行暴露。

7 试验规程

7.1 试验持续时间

暴露的总时间及季节取决于试样类型及试验目的。由于大气腐蚀过程缓慢,所以根据试验材料和覆盖层耐蚀性能,暴露试验计划可安排为 1 年、2 年、5 年、10 年或 20 年。在某些情形下,总暴露时间也可少于 2 年。

要注意,特别是短时间的暴露结果可能取决于开始暴露的季节,因此可在腐蚀性最高季节(通常为秋或春季)开始暴露。

7.2 定期观测

要定期检查试样,看它们是否要移取,并且记录外观的任何明显变化或出现的特殊情况。应观察试样正、反两面,以发现腐蚀作用的任何差别。定期检查的时隔时间通常是6个月或12个月,但建议在前6个月的试验期内,可适当划出几个检查期限,如1、3、6个月。

记录包括:任何腐蚀产物的颜色、状态、均匀性以及它们是附着的还是显示有随试样暴露时间的延长而剥离于表面的倾向。

定期检查能及早地给金属或合金的研制部门提供改进的参考意见,从而安装材料发展计划。要核对试样,以证实所有标记(见3.4)仍是清楚的。定期检查有益于试验场的安全,仪器正常运行以及试验站设备的常规观察。

7.3 结果评价

通过目测、金相检查、质量损失测定以及材料力学性能或特有性能(如反射率)变化的测定来进行结果评价。

可采用彩色照像来记录试样外观。

应在7.1所述试验计划规定的试验周期内评价腐蚀作用,并在适当时与对比试样进行对比。试样的评定应在暴露期结束后的三个月内进行。在这一段时间内,应将试样按照3.7的规定存放。除非另有规定,对金属覆盖层应按照GB 6461(对底材为阴极的金属覆盖层)或GB 12335(对底材呈阳极性的金属覆盖层)的规定进行暴露试样评级。

金属类试样,在测定质量损失之前应按照JB/T 6074规定的方法进行清洗。

8 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a)试样的数据,包括试样暴露时倾斜角度和朝向;
- b)试验场说明(见第4章);
- c)参比试样和试验试样的数量;
- d)试样投试、取出和评价的日期;
- e)试样初始性能和制备(见3.8);

f)每次评价中的表面外观变化的具体定性描述,如果可能,附上试样在试验前、试验中和试验后的照片;

g)通过质量损失、金相检查、物理性能变化以及蚀点深度、密度和分布或其他评定方法评定腐蚀的定量结果。

要清晰地叙述评定方法及所得结果,并以一些约定的表格或图来描述。

试验报告也应讨论能影响试验结果的任何问题。

试验报告最后可附主要结果概述。

附录 A
表征大气暴露条件的环境因素
(标准的附录)

环境因素	单 位	测量种类和次数	结果的表示
大气温度	℃	连续或每天至少 3 次	月和年平均
相对湿度	%	连续或每天至少 3 次	月和年平均
形成温度 > 0℃ 和 RH > 80% 的潮湿状态的时间	h	—	每月和每年中的小时数
降水量	mm/d	按月	每月和每年的量
空气污染			
SO ₂ 浓度	mg/m ³	连续或按月	月和年平均
或			
SO ₂ 沉积速率	mg/(m ² ·d)	连续或按月	月和年平均
氯化物沉积速率	mg/(m ² ·d)	连续或按月	月和年平均

金属和其他无机覆盖层热喷涂 锌、铝及其合金

GB/T 9793—1997

前 言

本标准等效采用 ISO 2063 :1991《金属和其他无机覆盖层 热喷涂锌、铝及其合金》，编写规则符合 GB/T 1.1—1993。

本标准与 ISO 2063 :1991 相比，引用标准有所增加，这是因为我国已制订的配套标准比 ISO 多，这些标准基本上都是参照采用国外先进标准的版本制订的，如 GB 11373—89（参照采用 DIN 8576—84），JB/T 8427—96（参照采用 BS 5493—1977 和 BS 4479—1966）等。上述配套标准的引用使本标准可操作性强，方便了用户。

此外，本标准未采用 ISO 2063 :1991 中的“引言”，原因是本标准的引用标准中已有关于热喷涂定义和涂层厚度的规定，已包含了 ISO 2063 :1991“引言”的内容，无复述的必要。

本标准自发布实施之日起，代替以下四个国家标准，即：

GB 9793—88 热喷涂锌及锌合金涂层

GB 9794—88 热喷涂锌及锌合金涂层试验方法

GB 9795—88 热喷涂铝及铝合金涂层

GB 9796—88 热喷涂铝及铝合金涂层试验方法

本标准根据 ISO 2063 :1991 的内容，不再列入上述四个国家标准中的有关耐蚀性、密度和抗高温氧化性能及其试验方法的内容。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准的附录 B 是提示的附录。

本标准由中华人民共和国机械工业部提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：机械工业部武汉材料保护研究所。

本标准主要起草人：胡有权、李秉忠、张海成、董志红、胡箭星。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合。制定国际标准的工作,一般通过 ISO 技术委员会进行,各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府、非政府的国际组织也可参加工作。在电工标准化的各方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)密切合作。

技术委员会通过的国际标准草案,在 ISO 理事会采纳为国际标准之前,先送各成员团体投票,根据 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可,才出版为国际标准。

国际标准 ISO 2063 由 ISO/TC 107 金属和其他无机覆盖层技术委员会的 SC5:金属喷涂分委员会制订。

此第二版取代同时注销第一版(ISO 2063:1973),属于对第一版的技术修订。

附录 A 属于本国际标准的组成部分,附录 B 只属于信息。

中华人民共和国国家标准

GB/T 9793—1997

eqv ISO 2063 :1991

金属和其他无机覆盖层热喷涂 锌、铝及其合金

Metallic and other inorganic coatings—Thermal
spraying—Zinc, aluminium and their alloys

代替 GB 9793 ~ 9796—88

1 范 围

本标准规定了防腐蚀用热喷涂锌、铝及其合金涂层的特性和试验方法。

本标准适用于对钢铁表面施加热喷涂锌、铝及其合金涂层进行防腐蚀保护。

本标准不适用于对损伤表面的修复。也不适用于热喷涂锌、铝及其合金之外的其他金属涂层,但其中的一些规定,对其他金属涂层也有效,若供需双方协商认可,也可采用。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示牌本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 470—83 锌分类及技术条件

GB 1031—1995 表面粗糙度 参数及其数值(neq ISO 468—1982)

GB 3190—82 铝及铝合金加工产品的化学成分

GB 4956—85 磁性金属基体上的非磁性覆盖层厚度测量 磁性方法(eqv ISO 2178—1982)

GB 6462—86 金属和氧化物覆盖层 横断面厚度显微镜测量方法(eqv ISO 1463—1982)

GB 6819—85 溶解乙炔

GB 8923—88 涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级(eqv ISO 8501/1—1988)

GB 11373—89 热喷涂金属件表面预处理通则(eqv DIN 8567—1984)

- GB 11374—89 热喷涂涂层厚度的无损测量方法(neq ISO 2064—1990)
 GB 11375—89 热喷涂操作安全
 JB/T 5077—91 热喷涂常用术语
 JB/T 6973—93 热喷涂操作人员考核要求
 JB/T 8427—96 钢结构腐蚀防护热喷涂锌、铝及其合金涂层选择与应用导则

3 定 义

本标准采用 GB 11374 中的下述定义：

3.1 主要表面

按使用和外观要求必须喷涂的表面 ,包括已喷涂和待喷涂的表面。

3.2 测量面

在主要表面上做单次测量的区域 ,对于无损法 ,是测头的面积或影响读数的区域。

3.3 基准面

在主要表面上对涂层厚度进行规定的单次测量的区域。

3.4 局部厚度

在基准面上进行规定次数测量所得涂层厚度的平均值。

3.5 最小局部厚度

在一个工件主要表面上所测得各局部厚度中的最小值。

4 提出要求的方式

当要求工件按照本标准进行热喷涂时 ,用户除应提出本标准的标准号外 ,还可参照 JB/T 8427 中的使用环境提出涂覆金属的主要表面和典型环境中推荐的相应涂层最小局部厚度。

5 分 类

本标准中所推荐的 Zn 、 Al 及 $Zn - Al$ 合金涂层是按其厚度进行分类的 ,涂层的分类列于表 1。

表 1 金属涂层的分类

本分类给出了适于 Zn 、 Al 及 $Zn - Al$ 合金涂层的系列厚度值 ,经供需双方认可亦可采用其中间值。每种涂层的相应代号均由该金属的元素符号($Zn = 锌$, $Al = 铝$)后随最小局部厚度值所构成¹⁾。

US :毫英寸	2	4	6	8	10	12
Zn						
Al						
Al - Mg5						
Zn - Al15						
微米 ²⁾	50 ³⁾	100	150	200	250	300 ⁴⁾

1) 合金涂层以每种合金元素符号后面跟以数字表示该元素在合金中含量的质量百分数,如 :含 85% Zn ,15% Al ,厚度为 120 μ m 的 Zn - Al 合金涂层 ,其代号定为(Zn - Al 15)120 圆括号是识别合金成分所必不可少的。如果所用合金涂层的代号已在其他的 GB 中出现过 ,也可选用该代号 ,如含 95% Al ,5% Mg 的厚度为 150 μ m 的合金涂层 ,则代号定为(GB 3190 :LF5)150。

2) 采用国际单位制以便与我国推行的法定计量单位保持一致。

3) 供需双方协商提出涂层厚度时 ,要十分注意选用能获得均匀厚度的热喷涂技术、封闭剂和涂料及其试验方法。

4) 若涂层能达到本标准中规定的性能要求 ,经供需双方协商认可 ,也可选更大的“ 最小局部厚度 ”。如 :本表中虚线及虚线以外的部分。

6 工 艺

6.1 工件表面预处理

用适当的磨料连续喷射工件表面以充分清理和粗化 ,直至呈现出金属本色的外观和均匀的轮廓形貌 ,达到完全清洁和粗糙。

6.1.1 喷涂前工件表面状况

喷涂前 ,工件表面应该是干燥的 ,无灰尘、油脂、污垢、锈斑及其他包括可溶性盐类在内的污染。

6.1.2 粗糙度的检验

在所有的场合下 ,都要用参比样片对照检验喷砂处理后工件表面的粗糙度。参比样片的材质应与工件一致 ,并按供需双方协商的要求制备。

6.1.3 喷砂处理用磨料

除非另有规定 ,下述磨料可用于工件表面的喷砂处理 :

冷硬低磷铸铁砂和刚玉砂。

在某些场合下,如不违犯有关安全和环保规定,经双方协商亦可选用其他磨料,但应达到足够的粗糙度,以保证涂层的结合强度。

6.1.4 磨料粒度

磨料颗粒一般为 0.5 ~ 1.5 mm。

6.1.5 喷砂处理用磨料和空气

磨料应该清洁、干燥,特别是应无油污和可溶性盐类。用于喷砂处理的压缩空气也应清洁、干燥,以免污染磨料和工件表面。

6.1.6 工件表面清洁度

喷砂处理后,工件表面的清洁度应采用 GB 8923—88 中的“Sa3”级图片对照检验。

6.2 喷涂材料

喷涂用金属材料应符合下列要求:

锌应符合 GB 470—83 中的 Zn-1 的质量要求, $Zn \geq 99.99\%$;

铝应符合 GB 3190—82 中的 L2 的质量要求, $Al \geq 99.5\%$;

锌合金中锌的成分应符合 GB 470—83 中 Zn-1 的质量要求,即 Zn99.99;铝的成分应符合 GB 3190—82 中 L1 的质量要求,即 Al99.7。合金的成分应按表 1 中的注 1 表示。除非另有规定,合金中金属的允许偏差量为规定值的 $\pm 1\%$ 。也可选用不同比例的锌铝合金,例如 87% Zn - 13% Al 到 65% Zn - 35% Al(典型的锌铝合金是 85% Zn - 15% Al)。同时应当使用相应的合金代号。

铝合金可以使用 GB 3190—82 中的 LF5,即含 5% Mg 的铝合金,其代号为 Al - Mg5 或 GB 3190 :LF5。

6.3 热喷涂

热喷涂应在工件表面喷砂后尽快进行,在喷涂过程中,工件表面应一直保持清洁、干燥和无肉眼可见的氧化。

6.3.1 待喷涂的时间

根据地域情况应尽可能短,最长不超过 4h。

6.3.2 喷涂的环境温度

当待喷涂工件表面处在凝露状态下时,不能进行喷涂。待喷工件表面的温度应保持在露点以上,且至少比露点温度高 3℃ 以上才能进行喷涂。

6.3.3 涂层缺陷

若喷涂时发现涂层外观有明显的缺陷应立即停止喷涂,对于缺陷部位必须按 6.1 重新进行喷砂预处理。

6.4 封闭或涂装

6.4.1 封闭

对金属涂层进行封孔,其目的是尽可能地将涂层孔隙堵住,并填平其凹坑,以延长涂层的使用寿命。

6.4.2 自然封闭

金属涂层暴露在正常环境中,通过金属涂层的自然氧化而使孔隙封闭,其前提条件是,所生成的氧化物、氢氧化物和(或)碱性盐在该环境中不会溶解。

6.4.3 人工封闭

通过使金属涂层表面化学转化(磷化、活性涂料涂装等)或选用适当的涂料体系进行封孔,而实现人工封闭处理。

6.4.4 涂装

为了美观或延长防护体系的使用寿命,可对已封闭或未封闭的金属涂层进行涂装。

6.4.5 自然封闭后不推荐涂装。

6.4.6 相容性

无论金属涂层封闭与否,涂装体系都应与金属涂层或封闭剂有相容性,便于保养且能持久地保持耐工况环境的要求。

7 性能要求

7.1 厚度

热喷涂层的厚度由其最小局部厚度确定(见 3.5)

热喷涂层厚度的测量方法、测量位置和次数,应由供需双方商定。

7.1.1 面积 1cm^2 至 1m^2 之间的涂层

当涂层面积为 1cm^2 至 1m^2 之间时,任何给定点的局部厚度都应当是在大约 1cm^2 的基准面上测得的涂层厚度。

由于各种适于测量涂层厚度的方法是在尺寸各不相同的测量面上实施的,因此采用下列方法测定涂层任何部位的局部厚度(见表 2):

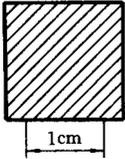
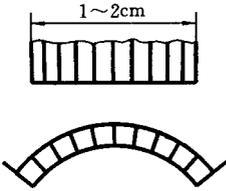
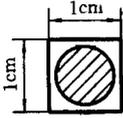
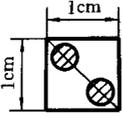
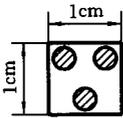
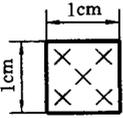
——测量面不小于 1cm^2 时,仅作一次测量;

——在涂层的横截面上采用显微镜进行直线和曲线测量时,应在 $1 \sim 2\text{cm}$ 的距离内均匀测量十次,取其算术平均值;

——测量面的直径大于 5mm 时,仅作一次测量;

——测量面的直径在 $3 \sim 5\text{mm}$ 之间时,应在 1cm^2 内作二次测量,取其算术平均值;

表 2 在某一定点测量局部厚度的常规

测量的位置和次数		采用的试验方法的基准面尺寸
	只一次测量	测量面大于 1cm^2
	1 至 2cm 的距离内均等测量 十次的算术平均值	涂层的显微横截面上线性测量
	只一次测量	测量面的直径在 5 ~ 10mm 之间
	二次测量的算术平均值	测量面的直径在 3 ~ 5mm 之间
	三次测量的算术平均值	测量面的直径小于 3mm
	五次测量的算样平均值	测量面为点
避部厚度 : 在大约 1cm^2 的基准面内最小厚度测量		

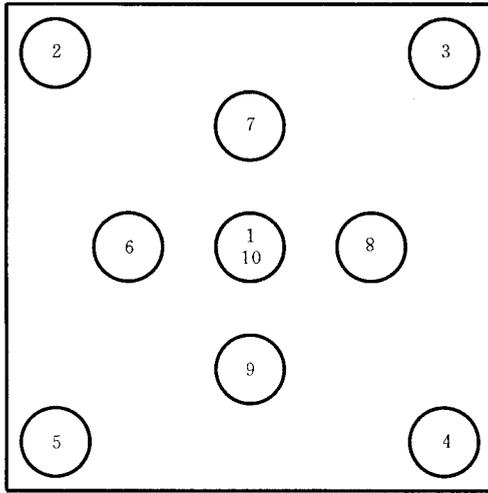


图 1 在 1dm^2 基准面内测量点的分布

——测量面的直径小于 3mm 时,应在 1cm^2 内作三次测量,取其算术平均值;

——采用点测量方法时,应在 1cm^2 内作五次测量,取其算术平均值。

7.1.2 面积大于 1m^2 的涂层

涂层面积大于 1m^2 时,任何给定部位的涂层局部厚度都应当是在约 1dm^2 的基准面上测量。

由于各种适于测量涂层厚度的方法是尺寸各不相同的测量面上实施的,故规定采用下列方法测量任何给定部位的局部厚度:

——测量面不小于 1dm^2 时,作一次测量;

——测量面是点,或测量面积在点与几个平方厘米之间时,按图 1 所示在 1dm^2 基准面内作十次测量,取其算术平均值。

7.1.3 厚度测量位置

为了确定涂层的最小局部厚度,应在涂层厚度可能最薄的部位测量涂层的局部厚度。测量的位置和次数,可以由有关各方协商认可,并在协议中规定。建议测量位置应尽量按照有关产品标准中的规定选取。当协议双方没有任何规定时,则测量位置和次数按 GB 11374 中的规定选择。

7.1.4 测量方法

在所有的情况下,都可采用磁性法测量涂层的厚度(见 8.1.2),提供的涂层厚度值必须是算术平均值。

当有争议时,可以用横截面显微镜法进行仲裁(见 8.1.3)。

7.2 外观

涂层外观应均匀一致,无气孔或底材裸露的斑点,没有未附着或附着不牢固的金属熔融颗粒和影响涂层使用寿命及应用的一切缺陷。

7.3 结合性

按 8.2 试验后,如果没有出现涂层从基体上剥离或金属涂层层间分离,则认为结合强度试验合格。

8 试验方法

8.1 厚度测量

8.1.1 厚度测量方法及应用范围

8.1.1.1 磁性测量法具有无损、快速和能直接测量任何待测表面上的任何部位的优点。此外,喷涂在钢铁基体上的涂层(Zn 、 Al)性质及其标准厚度值,都有利于该方法达到满意的测量精度。因此,对于给定试样,只要按照本标准的规定和供需双方协议,正确校准磁性测厚仪,磁性测量就能提供有效、准确的验收检查结果。

8.1.1.2 横截面显微镜法可作为检验金属涂层厚度的参考方法。鉴于界面区基体金属和涂层金属表面存在着几何形状的不规则性,要正确地对金属涂层进行显微测量是困难的,也不可能获得所需要的精度。因此,仅在协议双方事先规定后才使用这种方法,并按照 8.1.3 的要求进行试验。

8.1.2 磁性测量

按 GB 4956 中的规定进行试验。

8.1.3 横截面显微镜测量

原则上按 GB 6462 中的规定切割样品、制备试样,在显微镜下对横截面上的涂层进行测量。

说明:为防止涂层从基体和边缘剥离,试样必须采用合适的固定材料,如:用塑料或某种低熔点合金固定。检查面必须用合适的抛光剂仔细抛光。

每个试样应测十次,测量点须沿试样的一个边均匀分布,并在边长约 20mm 的横截面上进行测量,取其算术平均值。

8.2 结合强度试验¹⁾

按双方协议选择结合强度试验方法和整理试验结果。具体方法见附录 A(标准的附录)。

1) 在适用于所有金属涂层的结合强度检验标准制定之前,此条是有效的。

附录 A
结合强度试验方法
(标准的附录)

A1 栅格试验

A1.1 原理

将涂层切断至基体,使之形成一个具有给定尺寸的方形格子,涂层不应产生剥离。

A1.2 装置

具有硬质刃口的切割工具,其形状如图 A1 所示。

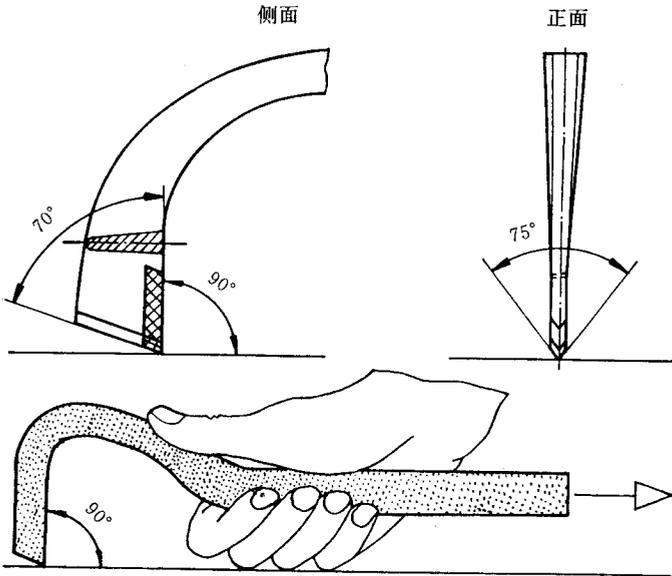


图 A1 切割工具

A1.3 操作

使用图 A1 规定的刀具,切出表 A1 中的规定格子尺寸。

切痕深度,要求必须将涂层切断至基体金属。

如有可能,切割成格子后,采用供需双方协商认可的一种合适粘胶带,借助一个辊子施以 5N 的载荷将粘胶带压紧在这部分涂层上,然后沿垂直涂层表面的方向快速将粘胶带拉开。

如果不能使用此法,则测量涂层结合强度的方法就必须取得供需双方同意。

表 A1 格子尺寸

覆盖格子的近似表面	检查的涂层厚度 μm	划痕之间距离 mm
15mm × 15mm	≤ 200	3
25mm × 25mm	> 200	5

A1.4 结果解释

应无涂层从基体金属上剥离。假如在每个方形格子内,涂层的一部分仍然粘附在基体上,而其余部分粘在粘胶带上,损坏发生在涂层的层间而不是发生在涂层与基体界面处,则认为合格。

A2 拉伸试验

用切割工具,沿着一个圆切割涂层直至基体金属,该圆的直径与用于试验的圆柱直径一致。

仔细地清理试验面,用粘结剂将圆柱粘到涂层上。采用的粘结剂对涂层的粘结力应比涂层与基体金属的结合力更大。在涂粘结剂前,先用蚀洗涂料覆盖在涂层上,并渗入涂层孔隙中,以免粘结剂渗透到基体。

当粘结剂固化后,将圆柱体周围的过量粘结剂去除。

在垂直于圆柱截面的方向,逐渐加力至圆柱体拉脱,以此测量涂层从基体上剥离的拉力。

由于这种试验在两个不同实验室很难重现,所以比较它们的试验结果是不实际的。因此这种试验方法仅用于同一实验室作为比较涂层结合规律或考核上岗人员时用。而且应在同样设备条件下,由同一个操作者在同类的涂层上使用同一种粘结剂进行试验。

附录 B

推荐应用

(提示的附录)

根据不同的使用环境,推荐的最小涂层厚度见表 B1。

表 B1

 μm

涂 层 环 境	Zn		Al		Al - Mg5		Zn - Al15	
	未涂装	涂装	未涂装	涂装	未涂装	涂装	未涂装	涂装
盐水	N ,R ¹⁾	100	200	150	250 ²⁾	200 ²⁾	N ,R ¹⁾	100
淡水	200	100	200	150	150	100	150	100
城市环境	100	50	150	100	150	100	100	50
工业环境	N ,R ¹⁾	100	200	100	200	100	150	100
海洋大气	150	100	200	100	250 ²⁾	200 ²⁾	150	100
干燥室内环境	50	50	100	100	100	100	50	50

注 表中推荐的最小涂层厚度是防止过早失效的限定值,不能作为选择涂层的准则,这是由于系统的行为和预期寿命未必一致。

1) N ,R 不推荐。

2) 海洋环境中应用。

GB/T 9797—1997

金属覆盖层

镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电沉积层

前 言

本标准是根据 ISO 1456 :1988《金属覆盖层——镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电沉积层》对 GB 9797—88 进行修订的,在技术内容上与该 ISO 标准等效,编写规则符合 GB/T 1.1—1993。

原标准 GB 9797—88《金属覆盖层 镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电镀层》是参照采用 ISO 1456 :1974《金属覆盖层——镍 + 铬电镀层》和 ISO 1457 :1974《金属覆盖层——铜 + 镍 + 铬电镀层》制定的。ISO 1456 :1988《金属覆盖层——镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电沉积层》是 ISO 1456 :1974 和 ISO 1457 :1974 之修订版。

本标准自发布之日起代替原 GB 9797—88《金属覆盖层 镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电镀层》。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准的附录 B 是提示的附录。

本标准由中华人民共和国机械工业部提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:机械工业部武汉材料保护研究所。

本标准参加起草单位:湖北进出口商品检验局、上海永生助剂厂、电子工业部工艺研究所。

本标准主要起草人:杨明安、何邵新、李映明、沈品华、余东林、毛祖国。

本标准首次发布 1988 年 9 月。

ISO 前 言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合。制定国际标准的工作,一般由 ISO 技术委员会进行,各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府、非政府的国际组织也可参加工作。在电子标准化的各方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)密切合作。

技术委员会通过的国际标准草案,在 ISO 理事会采纳为国际标准之前,先送各成员团体认可。按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可,才算通过。

国际标准 ISO 1456 由 ISO/TC 107 金属和其他无机覆盖层技术委员会制定。

此第二版取代同时注销第一版(ISO 1456:1974),是国际标准 ISO 1457:1974 的修订。

使用者应注意,所有国际标准都会被修订。因此,除非另有说明,本标准参考的其他国际标准均是其最新版本。

中华人民共和国国家标准

GB/T 9797—1997

eqv ISO 1456 :1988

金属覆盖层

镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电沉积层

Metallic coatings—Electrodeposited coatings

of nickel plus chromium and

of copper plus nickel plus chromium

代替 GB 9797—88

1 范 围

本标准规定了在钢铁、锌合金、铜和铜合金、铝和铝合金上装饰和防护性镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电沉积层的要求。给出了厚度和种类不同的几级镀层以及暴露于相应服役条件的镀覆件镀层级别选择指南。

本标准适用于钢铁、锌合金、铜和铜合金、铝和铝合金上装饰和防护性镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电沉积层。

本标准未规定电镀前的基体金属所要求的表面状态。

本标准不适用于未加工成形的板材、带材、线材,也不适用于螺纹紧固件或密封圈弹簧上的镍 + 铬或铜 + 镍 + 铬电沉积层。

注

- 1 工程用镍和铬电镀层的要求分别见 GB 12332 和 GB 11379。
- 2 用于装饰防护的没有铬表层的类似镀层的要求见 GB/T 9798。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订。使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 4955—1997 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法

(eqv ISO 2177 :1972)

GB 5270—85 金属基体上的金属覆盖层(电沉积和化学沉积层)附着强度试验方法
(eqv ISO 2819 :1980)

GB 6462—86 金属和氧化物覆盖层 横断面厚度显微镜测量方法(eqv ISO 1463 :
1982)

GB 6465—86 金属和其它无机覆盖层 腐蚀膏腐蚀试验(CORR 试验)(eqv ISO
4541 :1978)

GB/T 9798—1997 金属覆盖层 镍电沉积层(eqv ISO 1458 :1988)

GB 11379—89 金属覆盖层 工程用铬电镀层(neq ISO 6158 :1984)

GB 12332—90 金属覆盖层 工程用镍电镀层(eqv ISO 4526 :1985)

GB 12334—90 金属和其他非无机覆盖层 关于厚度测量的定义和一般规则
(eqv ISO 2064 :1980)

GB 12609—90 电沉积金属覆盖层和有关精饰 计数抽样检查程序
(eqv ISO 4519 :1980)

GB/T 13744—92 磁性及非磁性基体上镍电镀层厚度的测量(idt ISO 2361 :1982)

GB/T 16921—1997 金属覆盖层 厚度测量 X 射线光谱方法(eqv ISO 3497 :
1990)

GB/T 10125—1997 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验(eqv ISO 9227 :1990)

3 定 义

本标准采用 GB 12334 的定义。

4 需方要提供电镀方的信息

4.1 必要信息

在订购符合本标准的电镀件时,需方应向电镀方提供如下信息。

4.1.1 本标准号。

4.1.2 基体金属和表明镀件服役环境严酷程度的服役条件号(见 5.1)或所需特定镀层的分级号(见 5.2)。

如果需方只提供了基体金属和服役条件号,而未提供镀层的分级号,则电镀方可以提供相应服役条件号的任一级镀层,但是应将选定的镀层分级号通知需方(见 5.2)。

4.1.3 表面精饰要求,例如:光亮的、暗色的或缎面的(见 7.2),也可由需方提供,或经认

可的表明表面精饰要求或精饰范围的样品。

4.1.4 主要表面应标在零件图上或提供适当标记的样品。

4.1.5 要采用的腐蚀试验的种类(见 7.4)。

4.1.6 要采用的结合强度试验的种类(见 7.3)。

4.1.7 非主要表面上允许缺陷的程度(见 7.1)。

4.1.8 主要表面上不可避免的挂具痕或接触痕位置(见 7.1)。

4.1.9 抽样方法和验收水平(见第 8 章)。

4.2 附加信息

需方还可提供下述附加信息。

4.2.1 钢件的抗拉强度和电镀前和(或)后的热处理要求(见第 6 章)。

4.2.2 不能被直径为 20mm 的球接触表面的厚度要求(见 7.2.1)。

4.2.3 是否需要镀铜底层[见 5.2b]

5 分 级

5.1 服役条件号

服役条件号用于需方规定镀件服役环境严酷程度的等级,其记数如下:

4—极严酷 3—严酷 2—中度 1—轻度 0—极轻度

各种股服条件号相应的典型服役条件见附录 K(提示的附录)。

5.2 镀层分级号

镀层分级号按以下顺序组成:

a)表示基体金属(或合金基体中的主要金属)的化学符号,后接一斜线,如下:

Fe/——表示基体为钢铁;

Zn/——表示基体为锌或锌合金;

Cu/——表示基体为铜或铜合金;

Al/——表示基体为铝或铝合金。

b)用铜或含铜量超过 50% 的铜合金层作底镀层时,化学符号 Cu 表示铜或铜合金镀层。

c)Cu 后的数字表示铜镀层的最小局部厚度,单位为 μm 。

d)镍的化学符号 Ni。

e)Ni 后的数字表示镍镀层的最小局部厚度,单位为 μm 。

f)表示镍镀层种类(见 7.2.3.2)的字母。

g)化学符号 Cr 表示铬镀层。

h)Cr 后的字母(小写)表示铬镀层的类型(见 7.2.4)。

完整分级号举例:在钢铁基体上镀有最小厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铜层,铜上镀有最小厚度为 $30\mu\text{m}$ 的光亮镍,镍上镀有最小厚度为 $0.3\mu\text{m}$ 的微裂纹铬的完整分级号为:

Fe/Cu20 Ni30b Cr mc

注:除非需方另有规定,本标准所规定的镀层的最小厚度要求只适用于能被直径为 20mm 的球接触的主要表面部分(见 7.2.1)。

5.3 相应于每一服役条件号的镀层

各种基体金属的每一服役条件号相应的镀层分级号见表 1 ~ 表 4。

表 1A 钢铁上的镍 + 铬镀层

表 1B 钢铁上的铜 + 镍 + 铬镀层

服役条件号	镀层分级号 ¹⁾
4	Fe/Ni40d Cr r
	Fe/Ni30d Cr mc
	Fe/Ni30d Cr mp
	Fe/Ni40p Cr r
	Fe/Ni30p Cr mc
	Fe/Ni30p Cr mp
3	Fe/Ni30d Cr r
	Fe/Ni25d Cr mc
	Fe/Ni25d Cr mp
	Fe/Ni30p Cr r
	Fe/Ni25p Cr mc
	Fe/Ni25p Cr mp
	Fe/Ni40b Cr r
	Fe/Ni30b Cr mc
Fe/Ni30b Cr mp	
2	Fe/Ni20b Cr r
1	Fe/Ni10b Cr r
0	Fe/Ni5b Cr r
1)服役条件号为 3、2、1 和 0 时,可以用 s 镍代替 b 镍;用 mc 或 mp 铬代替 r 铬。服役条件号为 2 和 1 时,可以用 p 镍或 d 镍代替 b 镍。	

服役条件号	镀层分级号 ¹⁾
4	Fe/Cu20 Ni30d Cr r
	Fe/Cu20 Ni25d Cr mc
	Fe/Cu20 Ni25d Cr mp
	Fe/Cu20 Ni30p Cr r
	Fe/Cu20 Ni25p Cr mc
	Fe/Cu20 Ni25p Cr mp
	Fe/Cu20 Ni30b Cr mc
	Fe/Cu20 Ni30b Cr mp
3	Fe/Cu15 Ni25d Cr r
	Fe/Cu15 Ni20d Cr mc
	Fe/Cu15 Ni20d Cr mp
	Fe/Cu15 Ni25p Cr r
	Fe/Cu15 Ni20p Cr mc
	Fe/Cu15 Ni20p Cr mp
	Fe/Cu20 Ni35p Cr r
Fe/Cu20 Ni25p Cr mc	
Fe/Cu20 Ni25p Cr mp	
2	Fe/Cu20 Ni10b Cr r
1	Fe/Cu10 Ni5b Cr r
0	Fe/Cu5 Ni5b Cr r
1)服役条件号为 3、2、1 和 0 时,可以用 s 镍代替 b 镍;用 mc 或 mp 铬代替 r 铬。服役条件号为 2 和 1 时,可以用 p 镍或 d 镍代替 b 镍。	

表 2A 锌合金上的镍 + 铬镀层

服役条件号	镀层分级号 ¹⁾
4	Zn/Cu Ni35d Cr r Zn/Cu Ni25d Cr mc Zn/Cu Ni25d Cr mp
	Zn/Cu Ni35p Cr r Zn/Cu Ni25p Cr mp Zn/Cu Ni25p Cr mc
	Zn/Cu Ni35b Cr mc Zn/Cu Ni35b Cr mp
3	Zn/Cu Ni25d Cr r Zn/Cu Ni20d Cr mc Zn/Cu Ni20d Cr mp
	Zn/Cu Ni25p Cr r Zn/Cu Ni20p Cr mc Zn/Cu Ni20p Cr mp
	Zn/Cu Ni35b Cr r Zn/Cu Ni25b Cr mc Zn/Cu Ni25b Cr mp
2	Zn/Cu Ni15b Cr r
0 和 1	Zn/Cu Ni8b Cr r
1) 服役条件号为 3、2、1 时, 可以用 s 镍代替 b 镍; 用 mc 或 mp 铬代替 r 铬。服役条件号为 2 时, 可以用 p 镍或 d 镍代替 b 镍。不规定将比服役条件号为 1 的更薄的镀层用于服役条件号 0。	

表 2B 锌合金上的铜 + 镍 + 铬镀层

服役条件号	镀层分级号 ¹⁾
4	Zn/Cu20 Ni30d Cr r Zn/Cu20 Ni20d Cr mc Zn/Cu20 Ni20d Cr mp
	Zn/Cu20 Ni30p Cr r Zn/Cu20 Ni20p Cr mc Zn/Cu20 Ni20p Cr mp
	Zn/Cu20 Ni30b Cr mc Zn/Cu20 Ni30b Cr mp
3	Zn/Cu15 Ni20d Cr r Zn/Cu15 Ni15d Cr mc Zn/Cu15 Ni15d Cr mp
	Zn/Cu15 Ni20p Cr r Zn/Cu15 Ni15p Cr mc Zn/Cu15 Ni15p Cr mp
	Zn/Cu20 Ni30b Cr r Zn/Cu20 Ni20b Cr mc Zn/Cu20 Ni20b Cr mp
2	Zn/Cu20 Ni10b Cr r
0 和 1	与表 2A 中服役条件号为 1 的镀层系列相同
1) 服役条件号为 3、2 和 1 时, 可以用 s 镍代替 b 镍; 用 mc 或 mp 铬代替 r 铬。服役条件号为 2 时, 可以用 p 镍和 d 镍代替 b 镍。	

表 3 铜或铜合金上的镍 + 铬镀层

服役条件号	镀层分级号 ¹⁾
4	Cu/Ni30d Cr r Cu/Ni25d Cr mc Cu/Ni25d Cr mp

服役条件号	镀层分级号 ¹⁾
4	Cu/Ni30p Cr r Cu/Ni25p Cr mc Cu/Ni25p Cr mp Cu/Ni30b Cr mc Cu/Ni30b Cr mp
3	Cu/Ni25d Cr r
2	Cu/Ni10b Cr r
1	Cu/Ni5b Cr r
0	Cu/Ni3b Cr r

1) 服役条件号为 3、2、1 和 0 时, 可以用 s 镍代替 b 镍, 用 mc 或 mp 铬代替 r 铬, 服役条件号为 3 和 2 时, 可以用 p 镍或 d 镍代替 b 镍。

表 4 铝或铝合金上的镍 + 铬镀层

服役条件号	镀层分级号 ¹⁾
4	Al/Ni50d Cr r Al/Ni35d Cr mc Al/Ni35d Cr mp
3	Al/Ni30d Cr r Al/Ni25d Cr mc Al/Ni25d Cr mp Al/Ni35p Cr r Al/Ni30p Cr mc Al/Ni30p Cr mp
2 ²⁾	Al/Ni20b Cr r
0 和 1 ²⁾	Al/Ni10b Cr r

1) 除了规定镍底层外, 还可以增加铜底层。对于某些合金和某些应用, 增加铜层可能更合适。
2) 服役条件号为 2 和 1 时可用 p、d 或 s 镍代替 b 镍, 用 mc 或 mp 铬代替 r 铬。

6 钢件的热处理

如果需方规定钢件镀前和(或)镀后需进行热处理(见 4.2.1), 则热处理应按 GB/T 9798—1997 的附录 A 推荐的相应规范进行。

7 对镀层的要求

7.1 外观

镀件主要表面上不应有明显的镀层缺陷,例如,鼓泡、孔隙、粗糙、裂纹、局部漏镀区、花斑或变色,在非主要表面上可允许的镀层缺陷程度和主要表面上不可避免的挂具痕迹的位置应由需方规定。

7.2 镀层的厚度和种类

7.2.1 一般规定

规定的服役条件号相应的镀层厚度和种类应与表 1~表 4 中的分级号相对应。应对主要表面上能被直径为 20mm 的球接触的表面金属镀层提出最小厚度要求。需方亦可规定其他表面应符合的厚度要求。镀层厚度测量方法见 9.1。

7.2.2 铜镀层的厚度

铜+镍+铬镀层中铜镀层的最小厚度见表 1B 和表 2B 内镀层分级号。锌合金上镍+铬镀层中铜镀层的最小厚度为 $8\mu\text{m}$ (见表 2A)。

注:表 2A 列举的所有镍镀层均镀覆于厚度至少为 $8\mu\text{m}$ [见 5.2b)和 7.2.2]的铜底层上。为使形状复杂件的非主要表面的低电流区能获得足够厚的镀层,主要表面上铜层的最小厚度可增加至 $10\sim 12\mu\text{m}$ 。

7.2.3 镍镀层的厚度和种类

7.2.3.1 镍镀层厚度

镍镀层总的最小厚度应符合镀层分级号的规定(见 5.2)。

7.2.3.2 镍镀层的种类

镍镀层的种类由下列符号表示:

- b——全光亮镍沉积;
- p——机械抛光的暗镍或半光亮镍;
- s——不进行机械抛光的暗镍、缎面镍或半光亮镍;
- d——双层或三层镍,有关要求见表 5。

表 5 对双层或三层镍层的要求

层次(镍层种类)	伸长率 ¹⁾ %	含硫量 ²⁾ %(m/m)	厚度占总镍层厚度的百分比 ³⁾	
			双层	三层
底层(s)	> 8	< 0.005	≥ 60	≥ 50
中间层(高硫χb)	—	> 0.15	—	10
面层(b)	—	> 0.04 或 < 0.15	≤ 40	≤ 40

1)伸长率的试验方法见 GB/T 9798—1997 的附录 B。

2)规定镍层的含硫量是为了说明所用的镀镍溶液的种类。还没有简单的测量镍层的含硫量的方法,但是按 GB/T 9798—1997 的附录 D 规定的任何一种方法,采用专门制备的试样,可予精确测量。

3)按 GB 6462 的规定,制备镀层的横断面、抛光和浸蚀后,用显微镜测定和鉴别多层镍之间的厚度比和种类。

7.2.4 铬层的种类和厚度

7.2.4.1 铬层的种类

铬层的种类是在化学符号 Cr 后补充符号表示：

Cr_r——表示常规铬。

Cr_{mc}——表示微裂纹铬。当采用附录 A(标准的附录)中规定的方法测定时,在镀件的任何方向每厘米长度应有 250 条以上的裂纹,且在整個主要表面上形成一封闭网络。

Cr_{mp}——表示微孔铬。当采用附录 A 中规定的方法测定时,在镀件的每平方厘米面积内至少要有 10000 个孔隙(见注)。

注:在含惰性的不导电粒子的特别薄的镍层上沉积铬层,可得到这种镀层。将这种镀层镀于 b、s 和 d 镍表面。

7.2.4.2 对铬层的厚度规定如下：

以 Cr_r 表示的常规铬——最小厚度为 0.3 μ m。

以 Cr_{mc} 表示的微裂纹铬——最小厚度为 0.3 μ m(见注 1 和注 2)。

以 Cr_{mp} 表示的微孔铬——最小厚度为 0.3 μ m(见注 2)。

Cr_{mp} 0.5 表示的微孔铬——最小厚度为 0.5 μ m(见注 2)。

注

- 1 有时为了得到所要求的裂纹图案,微裂纹铬的厚度明显大于上述规定,约为 0.8 μ m。
- 2 在使用一段时间之后,光泽可能损失,这在某些使用情况下是不允许的。表 1~表 4 中的微孔铬和微裂纹铬的最小厚度增加到 0.5 μ m 可减少光泽损失倾向。

7.3 结合强度

镀层与基体以及各组合镀层之间应结合良好,能通过 9.2 中规定的相应试验。

7.4 耐蚀性

镀层应无孔隙,能通过 9.3 规定的一定服役条件号的相应试验,并按 GB/T 9798—1997 的附录 C 评级,其最低合格评级应为 9 级。

8 抽 样

选用 GB 12609 的程序抽样,验收水平应由需方规定。

9 试验方法

9.1 厚度

镀层的总厚度和各组合层的厚度应在能被直径为 20mm 的球接触的主要表面上的任何部位测量。GB/T 4955 规定的库仑法可测量铬层的厚度、总镍层厚度、铜层及已知

成分的铜合金底层的厚度。

GB/T 16921 中规定的 X 射线光谱法可测量铬层厚度,也可用在镀镍前测量底镍层的厚度。

GB 6462 中规定的显微镜法可用于测量最小厚度为 $10\mu\text{m}$ 的每一镍层的厚度,也可测量铜或铜合金镀层的厚度(见 7.2.2)。

注:也可用 STEP 试验法测定双层和三层镍镀层的各层厚度及各层间的电化学关系。由于 STEP 法试验能用于生产件,所以得到了广泛评价,并已成为一些公司和国家标准的组成部分。对保证光亮镍和半光亮镍良好防蚀性能的各镍层间电位差的最佳值尚有争议,但有的公司已将此电位差定为不低于 125mV。本标准等效采用的 ISO 1456 已决定将此试验正式规定于其未来的修订版本,只是至今尚未提出能被该国际标准接受的 STEP 法文稿。建议本标准的用户熟悉此试验,并开始采用之,这会明显提同电镀产品的质量。

若进行适当校正,则 GB/T 13744 规定的磁性法可测量锌合金、铜合金和已知成分钢铁上的 b、d、s 或 p 镍电镀层的总厚度,也可采用经证明测量误差在 10% 以内的其他厚度测量方法。

有争议时,用库仑法测量铬层的厚度和厚度小于 $10\mu\text{m}$ 的镍层厚度。用显微镜法测量镍层和厚度大于或等于 $10\mu\text{m}$ 的底层厚度。

9.2 结合强度。

按 GB 5270 规定的热震试验或锉刀试验之一试验镀层结构强度。经试验后,镀层与基体、镀层与镀层之间不应出现分率。

9.3 耐蚀性

镀件应按表 6 进行腐蚀试验,试验持续时间与镀件服役条件号相应。任一特殊试验均由需方规定。

表 6 腐蚀试验与服役条件号的对应关系

基体金属	服役条件号	腐蚀试验的持续时间 h		
		CASS 试验 (GB/T 10125)	CORR 试验 (GB 6465)	ASS 试验 (GB/T 10125)
钢	4	24	2 × 16	144
	3	16	16	96
	2	8	8	48
	1	—	—	8
锌合金	4	24	2 × 16	144
	3	16	16	96
	2	8	8	48
	1	—	—	8

基体金属	服役条件号	腐蚀试验的持续时间 h		
		CASS 试验 (GB/T 10125)	CORR 试验 (GB 6465)	ASS 试验 (GB/T 10125)
铜或铜合金	4	16	—	96
	3	—	—	24
	2	—	—	8
	1	—	—	—
铝或铝合金	4	24	2×16	144
	3	16	16	96
	2	8	8	48
	1	—	—	8

注

- 1 基体金属为铜或铜合金时,试验持续时间比钢铁、锌合金或铝合金的更短。因为在同样服役条件下,铜或铜合金上所需镍镀层比钢铁、锌合金或铝合金的更薄。当镀层穿透时,铜和铜合金的缓慢腐蚀证明采用这些较薄、较差耐蚀性的镀层是恰当的。
- 2 横线表示没有试验要求。
- 3 服役条件为 0 时,无腐蚀试验要求。

GB/T 10125 规定的几种腐蚀试验提供了一套控制镀层连续性和质量的手段。但是,试验持续时间与镀件使用寿命之间的相关性很小。

镀件经受适当腐蚀试验之后,应按 GB/T 9798—1997 的附录 C 的规定进行检查和评级(见 7.4)。

9.4 延展性

按 GB/T 9798—1997 的附录 B 规定的方法试验时,镍层的延伸率不能低于 7.2.3 的规定。

9.5 铬镀层的不连续性

微裂纹和微孔镀层中的裂纹或孔隙密度应达到 7.2.4.1 中规定的最低要求。测量镀层不连续的方法见附录 A(标准的附录)。

附录 A

铬镀层中孔隙密度和裂纹密度的测量

(标准的附录)

A1 范围

本附录规定了测量产品件上铬镀层的孔隙密度和裂纹密度的方法。

A2 原理

在镀件有代表性的表面上,于规定条件下阴极沉积铜,铜只沉积于不连续铬层所暴露的镍层上。根据沉积于一定面积上的铜点数量或一定长度上的裂纹数量,计算铬层的孔隙密度和裂纹密度。

A3 装置

一般实验室装置:

电镀槽:用于在阴极试片上沉积铜。

槽液:硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 200g/L,硫酸(H_2SO_4) 20g/L。在电镀全过程中,使温度保持 18~24℃,阴极电流密度为 30A/m²。

A4 程序

A4.1 试片制备

按下述方法制备试片。

用绝缘漆绝缘所有未镀上铬层的边缘及与镀槽阴极棒接触的铜丝,在不超过 65℃ 的温度下,于热碱脱脂溶液中浸渍清洗,直到表面均匀润湿为止,利用软刷轻轻刷洗的清洗效果会更好。在流动水中充分漂洗,然后在大约 5% 的硫酸溶液中浸渍 5~10s。如果试验是在沉积铬后数天才进行,则在沉积铜之前,将试样浸于硝酸溶液中 4min,硝酸的浓度为 10~20g/L,溶液温度约为 65℃,这样处理有助于显露裂纹或孔隙。

A4.2 测量

将试片带电入槽(A3)。

在经处理的试片上,以阴极电流密度 30A/m² 阴极沉积铜,电镀时间约为 1~5min,温度 18~24℃,铜只沉积于铬层不连续(孔隙和裂纹)所暴露的镍底层上。

仔细取出试片,先冷水洗后热水洗,并在空气中干燥(不要用压缩空气),不要擦试片上需要计数孔隙或裂纹的部位。

计数试片上已知面积内沉积的铜点数量和已知长度上沉积显示的裂纹数量,以估计铬镀层中的不连续的数量。计数可用一带刻度尺目镜的金相显微镜进行,也可以用从试片上有代表性的区域摄取的显微照片进行。

附录 B

各种服役条件号相应的服役条件举例

(提示的附录)

服役条件号相应的服役条件举例如下：

服役条件号 4——极严酷的室外腐蚀条件；

服役条件号 3——室外典型的温度条件；

服役条件号 2——室内可能产生凝露的区域；

服役条件号 1——气氛温和干燥的室内；

服役条件号 0——纯粹的装饰环境。

GB/T 9798—1997

金属覆盖层 镍电沉积层

前 言

本标准是根据 ISO 1458 :1988《金属覆盖层——镍电沉积层》对 GB 9798—88 进行修订的,在技术内容上与该 ISO 标准等效,编写规则符合 GB/T 1.1—1993。

原标准 GB 9798—88《金属覆盖层 镍电镀层》是参照采用 ISO 1458 :1974《金属覆盖层——镍电镀层》制定的。ISO 1458 :1988《金属覆盖层——镍电沉积层》是 ISO 1458 :1974 的修订版。

本标准自发布之日起代替原 GB 9798—88《金属覆盖层 镍电镀层》。

本标准的附录 A、B、C、D、E 是标准的附录。

本标准的附录 F 是提示的附录。

本标准由中华人民共和国机械工业部提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:机械工业部武汉材料保护研究所。

本标准参加起草单位:上海永生助剂厂、电子部工艺研究所、湖北进出口商品检验局。

本标准主要起草人:杨明安、何邵新、沈品华、余东林、李映明、毛祖国。

本标准首次发布 1988 年 9 月。

ISO 前 言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合。制定国际标准的工作,一般由 ISO 技术委员会进行,各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府、非政府的国际组织也可参加工作。在电子标准化的各方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)密切合作。

技术委员会通过的国际标准草案,在 ISO 理事会采纳为国际标准之前,先送各成员团体认可。按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可,才算通过。

国际标准 ISO 1458 由 ISO/TC 107 金属和其他无机覆盖层技术委员会制定。

此第二版取代同时注销第一版(ISO 1458:1974),是国际标准 ISO 1458:1974 的修订。

使用者应注意,所有国际标准都会被修订。因此,除非另有说明,本标准参考的其他国际标准均是其最新版本。

中华人民共和国国家标准

GB/T 9798—1997

equiv ISO 1458 :1998

金属覆盖层 镍电沉积层

Metallic coatings—Electrodeposited coatings of nickel

代替 GB 9798—88

1 范 围

本标准规定了在钢铁、锌合金、铜和铜合金、铜和铝合金上装饰和防护性镍电沉积层的要求。给出了不同厚度的几级镀层和暴露于相应服役条件的镀覆件镀层级别选择指南。

本标准适用于钢铁、锌合金、铜和铜合金、铝和铝合金上装饰和防护性镍电沉积层。

本标准规定的没有铬面层的纯镍镀层适用于在使用中因有摩擦或接触而能防止镀层变色的镀件,也适用于采用非铬面层防变色及变色要求不高的镀件。

注:用于装饰防护,在使用中不变色的类似镀层见 GB/T 9797,工程用镍电沉积层见 GB 12332。

本标准未规定电镀前的基体金属所要求的表面状态。

本标准不适用于未加工成形的板材、带材、线材上的镀层,也不适用于螺纹紧固件或密圈弹簧上的镀层。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在标准中引用而构成为本标准的条件。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 4955—1997 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法

(equiv ISO 2177 :1972)

GB 5270—85 金属基体上的金属覆盖层(电沉积层和化学沉积层)附着强度试验方法(equiv ISO 2819 :1980)

GB 6462—86 金属和氧化物覆盖层 横断面厚度显微镜测量方法

(equiv ISO 1463 :1982)

GB/T 9797—1997 金属覆盖层 镍 + 铬和铜 + 镍 + 铬电沉积层

(epv ISO 1456 :1998)

GB 12332—90 金属覆盖层 工程用镍电镀电(epv ISO 4526 :1985)

GB 12334—90 金属和其他无机覆盖层 关于厚度测量的定义和一般规则

(eqv ISO 2064 :1980)

GB 12609—90 电沉积金属覆盖层和有关精饰 计数抽样检查程序

(epv ISO 4519 :1980)

GB/T 13744—92 磁性及非磁性基全上镍电镀层厚度的测量(idt ISO 2361 :1982)

GB/T 16921—1997 金属覆盖层 厚度测量 X射线光谱方法(epv ISO 3497 :1990)

GB/T 10125—1997 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验(epv ISO 9227 :1990)

3 定 义

本标准采用 GB 12334 的定义。

4 需方要提供电镀方的信息

4.1 必要信息

在订购符合本标准的镀件时 ,需方向电镀方提供以下信息。

4.1.1 本标准号。

4.1.2 基体金属和表明镀件服役环境严酷程度的服役条件号(见 5.1)。

4.1.3 表面精饰要求 ,例如 ,光亮的、暗色的或缎面的(见 7.2),也可由需方提供 ,或经认可的表明表面精饰要求或表面精饰范围的样品。

4.1.4 主要表面应标在零件图上或提供适当标记的样品。

4.1.5 要采用的腐蚀试验的种类(见 7.4)。

4.1.6 要采用的结合强度试验的种类(见 7.3)。

4.1.7 非主要表面上允许缺陷的程度(见 7.1)。

4.1.8 主要表面上不可避免的挂具痕或接触痕位置(见 7.1)。

4.1.9 抽样方法和验收水平(见第 8 章)。

4.2 附加信息

需方还可提供下述附加信息。

4.2.1 钢件的抗拉强度和电镀前和(或)后的热处理要求(见第 6 章)。

4.2.2 不能被直径为 20mm 的球接触表面的厚度要求(见 7.2.1)。

4.2.3 是否需要镀铜底层(见 5.2b)。

5 分 级

5.1 服役条件号

服役条件号用于需方规定镀件服役环境严酷程度的等级,其记数如下:

3—严酷 2—中度 1—轻度 0—极轻度

各种服役条件号相应的典型服役条件见附录 F(提示的附录)。

5.2 镀层分级号

镀层分级号按以下顺序组成:

a)表示基体金属(或合金基体中的主要金属)的化学符号,后接一斜线,如下:

Fe/——表示基体金属为钢铁;

Zn/——表示基体金属为锌或锌合金;

Cu/——表示基体金属为铜或铜合金;

Al/——表示基体金属为铝或铝合金。

b)用铜或含铜量超过 50%的铜合金作底镀层时,化学符号 Cu 表示铜或铜合金镀层;

c)Cu 后的数字表示铜镀层的最小局部厚度,单位为 μm ;

d)镍的化学符号 Ni;

e)Ni 后的数字表示镍镀层的最小局部厚度,单位为 μm ;

f)表示镍镀层种类(见 7.2.3.2)的字母。

完整的镀层分级号举例:在钢铁基体上镀有最小厚度为 20 μm 的铜层,铜上镀有最小厚度为 30 μm 的光亮镍的完整分级号为:

Fe/Cu20 Ni30b

注:除需方另有规定外,镍镀层的最小厚度要求只适于能被直径为 20mm 的球接触的主要表面部分(见 7.2.1)。

5.3 对应于每一服役条件号的镀层

各种基体金属的每一服役条件号相应的镀层分级号见表 1~表 4。

表 1 钢(或铁)上的镍电镀层

服役条件号	镀层分级号
3	Fe/Ni30b
2	Fe/Ni20b
1	Fe/Ni10b
0	Fe/Ni5b

注

- 1 在服役条件为 3、2、1 时, s 镍可取代任一分级号中的 b 镍, p 或 d 镍可以取代 b 镍。
- 2 可以采用铜底层,如果铜底层的最小厚度为 20 μm ,则在服役条件号为 3 时,镍的最小厚度可减少 5 μm ,低于表列的值。服役条件号为 0、1 和 2 并采用铜底层时镍层的最小厚度不能减少。

表 2 锌合金上的镍电镀层

服役条件号	镀层分级号
3	Zn/Cu Ni25b
2	Zn/Cu Ni15b
1	Zn/Cu Ni10b
0	Zn/Cu Ni5b

注

- 1 在服役条件为 3、2、1 时, s 镍可取代任一分级号中的 b 镍, p 或 d 镍可以取代 b 镍。
- 2 如果铜的最小厚度增加至 $15\mu\text{m}$, 则在服役条件号为 3 时, 镍的最小厚度可以减少 $5\mu\text{m}$, 比表列的值低。对于其他的服役条件, 在增加铜层厚度时, 镍的最小厚度不得减少。

表 3 铜和铜合金上的镍电镀层

服役条件号	镀层分级号
3	Cu/Ni20b
2	Cu/Ni10b
1	Cu/Ni5b
0	Cu/Ni3b

注: 服役条件为 3、2 时, s 镍可取代任一服役条件中的 b 镍, p 或 d 镍可以取代 b 镍。

表 4 铝和铝合金上的镍电镀层

服役条件号	镀层分级号
3	Al/Ni30b
2	Al/Ni20b
1	Fe/Ni10b

注: s、p 或 d 镍可取代任一服役条件下的 b 镍。

6 钢件的热处理

如果需方规定镀前和(或)镀后需进行热处理(见 4.2.1), 则热处理应按附录 A(标准的附录)推荐的相应规范进行。

7 对镀层的要求

7.1 外观

在镀件主要表面上不应有明显的镀层缺陷, 例如, 鼓泡、孔隙、粗糙、裂纹、局部漏镀区、花斑或变色。在非主要表面上可允许的镀层缺陷程度和主要表面上不可避免的挂具

痕迹的位置应由需方规定。

7.2 镀层的厚度和种类

7.2.1 一般规定

规定的服役条件号相应的镀层的厚度和种类应与表 1 ~ 表 4 中不分级号一致。应对主要表面上能被直径为 20mm 的球接触的表面金属镀层提出最小厚度要求。需方亦可规定其他表面应符合的厚度要求。镀层厚度测量方法见 9.1。

7.2.2 铜镀层的厚度

铜 + 镍镀层中铜镀层的最小厚度见表 1 ~ 表 4 的注。

注 表 2 规定的所有镍镀层均镀于厚度至少为 $8\mu\text{m}$ 的铜底层上 [5.2b]。为使形状复杂件的非主要表面的低电流区能获得足够厚的镀层,主要表面上的最小镀层厚度可增加至 $10 \sim 12\mu\text{m}$ 。

7.2.3 镍镀层的厚度和种类

7.2.3.1 镍镀层的厚度

镍镀层总的最小厚度应符合镀层分级号的规定(见 5.2)。

7.2.3.2 镍镀层的种类

镍镀层的种类由下列符号表示。

- b——全光亮镍沉积；
- p——机械抛光的暗镍或半光亮镍；
- s——不进行机械抛光的暗镍、缎面镍或半光亮镍；
- d——双层或三层镍,有关要求表 5。

表 5 对双层或三层镍层的要求

层次(镍层类型)	伸长率 ¹⁾ %	含硫量 ²⁾ %(m/m)	厚度占总镍层厚度的百分比 ³⁾	
			双层	三层
底层(s)	> 8	< 0.005	≥ 60	≥ 50
中间层(高硫 [b])	—	> 0.15	—	10
面层(b)	—	> 0.04 或 < 0.15	≤ 40	≤ 40

1) 伸长率的试验方法见附录 I(标准的附录)

2) 规定镍层的含硫量是为了说明所用镀镍溶液的种类。镀件镍层含硫量的测量尚没有简单的方法,但按附录 D(标准的附录)规定的任何一种方法,采用专门制备的试验,可予精确测量。

3) 按 GB 6462 的规定,制备镀层的横断面、抛光和浸蚀后,用显微镜测量和鉴别多层镍之间的厚度比和种类。

7.3 结合强度

镀层与基体以及各组合镀层之间应结合良好,能通过 9.2 规定的相应试验。

7.4 耐蚀性

镀层应无孔隙,一定服役条件号的镀层的耐蚀性应能通过 9.3 的相应试验,并按附录 A(标准的附录)评级,其最低合格评级为 9 级。

8 抽 样

选用 GB 12609 的程序抽样,验收水平应由需方规定。

9 试验方法

9.1 厚度

镀层厚度和各组合层的厚度应在能被直径为 20mm 的球接触的主要表面上的任何部位测量。GB/T 4955 规定的库仑法可测量镍层的总厚度、铜层的厚度以及已知成分的铜合金底层的厚度。GB 6462 规定的显微镜法可用于测量最小厚度为 $10\mu\text{m}$ 的每一镍层的厚度。也可测量铜或铜合金底层的厚度(见 7.2)。

注:也可用 STEP 试验法测定双层和三层镍镀层的各层厚度及各层间的电化学关系。由于 STEP 法试验能用于生产件,所以得到广泛评价,并已成为一些公司和国家标准的组成部分。对保证光亮镍和半光亮镍良好防护性能的各镍层间电位差的最佳值尚有争议,但有的公司已将此电位差定为不低于 125mV。本标准等效采用的 ISO 1458 已决定将此试验正式规定于其未来的修订版本,只是至今尚未提出能被该国际标准接受的 STEP 法的文稿。建议本标准的用户熟悉此试验,并开始采用之,这会明显提高电镀产品的质量。

若进行适当校正,GB/T 13744 规定的磁性法可测量锌合金、铜合金和已知成分钢铁上的 b、d、s 和 p 镍电镀层的总厚度。也可采用经证明测量误差在 10% 以内的其他厚度测量方法。

有争议时,用库仑法测量厚度小于 $10\mu\text{m}$ 的镍层厚度;用显微镜法测量厚度大于 $10\mu\text{m}$ 的镍层厚度。

9.2 结合强度

按 GB 5270 规定的热震试验或锉刀试验方法进行。试验后镀层不应与基体分离,镀层之间也不应有分离。

9.3 耐蚀性

没有铬表层的纯镍层未得到广泛应用,以致其加速腐蚀试验和实际使用的信息有限。

镀件应按一定的服役条件号进行附录 B(标准的附录)规定的一种腐蚀试验。要采用的任何特殊腐蚀试验应由需方规定。尚无确定每一腐蚀试验持续时间的实验,附录 E 中提出了试验持续时间选择指南。为了保证镀层的有效应用,需方应按镀层使用情况确定腐蚀试验持续时间。

GB/T 10125 规定的几种腐蚀试验提供了一套控制镀层连续性和质量的手段。但是,试验持续时间与镀件使用寿命之间的相关性很小。

进行了某一腐蚀试验后的试件应按附录 C 的规定进行检查和评定(见 7.4)。

9.4 延展性

按附录 B 规定的方法试验时,镍层的伸长率不能低于 7.2.3.2 中的规定。

附录 A

推荐采用的钢件热处理规范

(标准的附录)

为了减少氢脆导致的破坏危险,对某些钢件应进行热处理。热处理包括以下两类:

- a) 电镀前消除应力;
- b) 电镀后的热处理。

推荐采用的热处理规范参见表 A1。

表 A1 推荐采用的钢件热处理规范

类别		电镀前	电镀后		
一般要求热处理的钢件		经冷作硬化的钢件,抗拉强度大于或等于 1000MPa (或具有相当硬度 ¹⁾)的钢件;回火后又经机加工或磨削加工的钢件	经冷作硬化的钢件,抗拉强度大于或等于 1000MPa(或具有相应的硬度 ¹⁾)的钢件;在疲劳应力或持续载荷条件下服役的钢件		
热处理规范	一般情况	在低于回火温度 50℃ 以下的温度范围内,采用尽可能高的温度热处理 30min,或在 190 ~ 210℃ 温度范围内热处理 1h	抗拉强度 MPa	工作的最大厚度 mm	190℃ ~ 210℃ 温度下 热处理的最短时间 h
	特殊限制		经渗碳、火焰淬火或感应淬火的钢件应在较低温度下进行较长时间的热处理,例如在 170℃ 处理 1h 以上	若工件已经表面硬化处理,热处理应在较低温度下进行较长时间。但应证明这些工艺条件对该工件有效,并为需方所接受	
注:热处理应在镀后 16h 内进行					
1) 1000MPa 对应的硬度值约为 30HRC, 295HV, 280HB。					

附录 B

延展性试验

(标准的附录)

B1 范围

本附录规定了测量电镀试片上镀层伸长率的方法,提供了评价镀层延展性的一种手段。

注:利用此方法检查镍镀层的种类是否符合 7.2.3.2 的规定,可用于评价其他镀层的延展性要求(见 9.4)。

B2 原理

在规定的条件下,将电镀试片绕一圆轴弯曲,目察试片表面并计算其延伸率。

B3 装置

圆轴,直径为 $11.5\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ 。

B4 程序

B4.1 试片准备

按下述方法准备一长 150mm,宽 10mm,厚 $1.0\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ 的电镀试片。

抛光一块与电镀工件的基体相类似的板材。如果基体是锌合金,则可用软黄铜代替。所用的板材要足够大,以便试片从板材上切割下来时,余下的周边宽度不得小于 25. mm。

在板材的抛光面上电镀镍,镀层厚度为 $25\mu\text{m}$,所用的镀液和电镀规范应与镀件相同。

用剪床或剪刀从电镀薄板上切割下试片,仔细将其边缘锉圆或磨圆。至少应将镀层的一面上的切口倒圆。

B4.2 试验

将试片(见 B4.1)沿圆轴(见 B3)表面弯曲 180° ,至试片的两端互相平行。在弯曲过程中,使电镀面承受张力,所施压力应稳定,应保证试片和圆轴相接触,弯曲后目察弯曲试片凸面的裂纹。

B5 结果表示

试验后,试样上没有穿透凸面(见注)的裂纹时,则可认为所试镀层符合伸长率为 8% 的最低要求。

注:试样边缘镍镀层中的小裂纹不说明该镀层的伸长率不合格。

附录 C

(标准的附录)

金属覆盖层——对基体金属呈非阳极性的覆盖层
——加速腐蚀试验——结果的评价方法

注 本附录等效采用 ISO 1462 :1973《金属覆盖层——对基体金属呈非阳极性的覆盖层——加速腐蚀试验——结果的评价方法》。

C1 范围

本附录给出了确定经受加速腐蚀试验的、对基体金属呈非阳极性的覆盖层性能水平等级的方法评价系统。本方法只考虑基体金属的腐蚀。

本方法只适用于按特定覆盖层国家标准所要求的各腐蚀缺陷的大小或分类进行简单检查而未报废的试件。

本方法不适用于评价主要表面小于 25mm^2 的单件。

C2 定义

本附录采用以下定义。

C2.1 主要表面 工件已镀覆或待镀覆的对外观和(或)服役性能起主要作用的表面。

主要表面可按需要商定,并标于设计图上,或者提供适当标记的试样。

C2.2 腐蚀点 一种表面腐蚀缺陷,缺陷处覆盖层已穿透,明显可见基体金属的腐蚀产物或覆盖层起皮。

不穿透覆盖层的变色或其他表面缺陷不按腐蚀点计。

腐蚀点的大小指穿透覆盖层的面积,不计其相关的锈蚀部分。

C3 抽样

批件应按规定方法抽样,试样的总的主要表面积应超过 5000mm^2 。

若构成试样单件的主要表面积小于 5000mm^2 ,则评价试样应由足够数量的单件所组成,以使其总的主要表面积等于或大于 5000mm^2 。

若所选定的评定级数等于或大于 8,则试样总的主要表面积应超过 10000mm^2 。

C4 试验后试样的检查

试样应在腐蚀试验完毕后立即进行检查。如果需要除去残留的腐蚀介质,则应在流动水中漂洗后再进行检查。

随后可除去腐蚀产物,以便评定腐蚀点的大小。

为便于评价并获取最准确的评级结果,将一透明柔软的划有 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 方格的塑料薄膜量板,覆盖在待测镀层的主要表面上,镀层的主要表面被划分成若干边长为 5mm

的方格。

计数试样主要表面边长为 5mm 的方格总数 N ,计数其中有一个或多个腐蚀点的这样的方格数 n 。

在评价试样的总面积时 ,被试样占据一半以上的方格应以一个方格计 ,不足一半的不予计数。

如果出现的腐蚀点占据的位置多于一个方格 ,则在评价时只应计数一次 ,但是横过一个以上方格的裂纹 ,则裂纹进入的每一方格都应予计数。

C5 评定级数

由下式按百分率确定腐蚀点的频率 :

$$\text{腐蚀点的频率} = n/N \times 100\%$$

按下表 C1 评定试样的级数

表 C1

频 率(%)	评定级数
(无腐蚀点)	10 [*])
> 0 ~ 0.25	9 [*])
> 0.25 ~ 0.5	8 [*])
> 0.5 ~ 1	7
> 1 ~ 2	6
> 2 ~ 4	5
> 4 ~ 8	4
> 8 ~ 16	3
> 16 ~ 32	2
> 32 ~ 64	1
> 64	0

*)见 C3。

附录 D

镍电沉积层中含硫量的测定

(标准的附录)

注 :已有采用红外检测方法测量燃烧产生的二氧化硫的仪器 ,该仪器附计算机装置 ,能直接读出含硫量。

D0 概要

本附录规定了测量含硫量的两种方法,用以检测各种镍电沉积层是否符合 7.2.3.2 的要求。

注 经供需双方商定一般可采用代用方法或改进方法。

D1 燃烧—碘酸盐滴定方法

D1.1 范围

本附录的这部分规定了测量镍电沉积层中含硫量的燃烧—滴定法,适用于以硫表示的镍电沉积层中的含硫量在 $0.005\%(m/m) \sim 0.5\%(m/m)$ 范围内的产品。

D1.2 原理

在感应炉的氧气流中燃烧试样,用酸化的碘酸钾淀粉溶液吸收燃烧时释出的二氧化硫气体,然后用碘酸钾溶液滴定,此碘酸钾溶液应是用已知含硫量的钢标样新标定的,这样可以校正仪器产生的误差和二氧化硫回收中随时间的变化所引起的误差。应进行消除坩埚和助熔剂等因素影响的空白试验。

D1.3 干扰

一般镍电沉积中的其他元素对试验无干扰

D1.4 试剂

在分析过程中,只采用分析纯级试剂和蒸馏水或与蒸馏水纯度相当的水。

D1.4.1 盐酸溶淮 (3+97)

由 3 份体积的盐酸(密度 ρ 为 1.19g/mL)与 97 份体积的水混合配成。

D1.4.2 屑状铁(低硫)助熔剂。

D1.4.3 粉状铁(低硫)助熔剂。

D1.4.4 碘酸钾标准溶淮 A(相当于 0.10mg/mL 硫)

在 1000mL 的容量瓶中溶解 0.2225g 碘酸钾(KIO_3)于 900mL 水中,然后稀释至刻度并混合均匀。

D1.4.5 碘酸钾标准溶液 B(相当于 0.02mg/mL 硫)

移 200mL 碘酸钾标准溶液 A(见 D1.4.4)于 1000mL 单刻度容量瓶中,稀释至刻度并混合均匀。

注 硫当量是假定硫完全转化为二氧化硫。然而,以二氧化硫回收的硫可能低于 100%。如果感应炉中的温度和气流流速保持一定,则回收率恒定。因此,必须分析标准试样,以确定一分析系数。

D1.4.6 淀粉—碘化物溶液

放 1g 可溶性淀粉于一小烧杯中,加入 2mL 水,搅拌成均匀糊状,倒入 50mL 沸水中,冷却,加入 1.5g 碘化钾(KI),搅拌至溶解,稀释至 100mL ,并摇匀。

D1.4.7 粒状锡(低硫)助熔剂

D1.4.8 纯氧。

D1.5 标样

应采用相应含硫量并经验证的标钢。

D1.6 仪器装置

一般实验室装置。

D1.6.1 感应加热装置 ,由下述主要部分组成 :

- a) 氧气净化管 用以除去残留于氧气(见 D1.4.8)中的任何杂质 ,并与阀门连接 ;
- b) 阀门 用于控制流经加热管的氧气流速 ,与加热管连接 ;
- c) 加热管 固定于感应炉内 ,并与二氧化硫接收器相通 ;
- d) 二氧化硫接收器 其吸收液用滴定管充装 ;
- e) 感应炉。

注意 操作感应炉时 ,应采取适当的安全措施。

D1.6.2 坩埚 ,加盖 ,用于盛试样。

D1.7 程序

D1.7.1 试验用镍箔的制备

D1.7.1.1 准备一尺寸适当的冷轧钢板 ,例如 ,长 150mm ,宽 100mm ,厚 1mm。将试片除油 ,浸酸后 ,电镀一层厚约 $7.5\mu\text{m}$ 、结合良好的镍层。可以用抛光镍板或抛光不锈钢板代替电镀镍钢板。

D1.7.1.2 在碱性清洗剂溶液中将试片阳极钝化 ,电压为 3V ,时间 5 ~ 10s ,溶液温度为 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$,溶液中含 NaOH 30g/L , Na_3PO_4 30g/L 或含有 60g/L 的任何其他适当的阳极碱性清洗剂。

D1.7.1.3 采用与电镀工件相同的溶液和电镀规范 ,在经钝化的试片上电镀 $25\sim 37\mu\text{m}$ 的镍镀层 ,以保证试片对镀件具有代表性。

D1.7.1.4 采用手剪或机械剪或任何其他方法除去试片边缘 ,使其容易剥离试验用的镍箔。

D1.7.1.5 从试片上剥下试验用镍箔 ,用水洗去电解液 ,然后擦干 ,例如 ,用滤纸擦干。用剪刀将试验用镍箔剪成 $2\sim 3\text{mm}$ 边长的正方形 ,放入 100mL 烧杯中 ,加水淹没 ,并加热沸腾。倒出水 ,用甲醇清洗试验用镍箔。然后倒于滤纸上 ,在大气中自然干燥。

D1.7.2 试样量和标样量

根据对镀件上镀层含硫量的估计 ,分别称取一定量的试样和标样 ,精确到 0.0001g。试验用镍箔(见 D1.7.1)和标样(见 D1.7.3)的称取量见表 D1 的规定。

表 D1 试样和标样的质量

镀件估计的含硫量 %(m/m)	要称取的相应试样或标样的质量 g
0.005 ~ 0.10	1.00 ± 0.02
0.10 ~ 0.50	0.20 ± 0.02

D1.7.3 标定

至少选择两种标样,其含硫量分别接近试样含硫量估计值的上限和下限,另外还选择一种含硫量与上、下限的平均值接近的标样,平均值标样也可以从其他两个标样中取等量混合制备。然后对每一标样按 D1.7.4 的要求准确称量,并测定其含硫量。

D1.7.4 测量

D1.7.4.1 加 1 g 铁屑助熔剂(见 D1.4.2),0.8g 铁粉助熔剂(见 D1.4.3),0.9g 锡助熔剂(见 D1.4.7)于坩埚(见 D1.6.2)中,加入试样(见 D1.7.2),盖上坩埚。

D1.7.4.2 安装好加热装置(见 D1.6.1),合上感应炉开关,使之加热到工作温度。以 1000 ~ 1500mL/min 的流速将氧气流(见 D1.4.8)通过加热装置(见注 1),将盐酸溶液(见 D1.4.1)注入二氧化硫接收器至预定刻度(见注 2)。加入 2mL 淀粉-碘化物溶液(见 D1.4.6)继续通入氧气流。从滴定管中加入相应的碘酸钾溶液(见 D1.4.4 或 D1.4.5),直到出现淡蓝色即为终点,然后再注满滴定管。

注

- 1 可按操作者和仪器需要调节氧气流速,但试样和标样测量用的氧气流速应相同。
- 2 滴定管中的溶液要装到同一刻度。

D1.7.4.3 当感应炉操作温度至少保持 45s 后,将加盖的盛有试样和助熔剂的坩埚放于感应炉的托架上。将氧气流速调为 1000 ~ 1500mL/min 时,升起坩埚,关闭炉门,并接通电源。加热试样 8 ~ 10min。用适当的碘酸钾标准溶液连续滴定,控制滴定溶液的流速,使溶液显现的蓝色尽可能始终保持在最初的蓝色状态。此蓝色能保持 1min 以上,即达到终点。记下滴定管最后的读数,并打开管塞排尽二氧化硫接收器中的溶液。

D1.8 空白试验

测定之后,立即进行空白试验。空白试验采取与上述试样相同的操作程序和试剂,只是没有试样。采用预灼烧坩埚进行。

D1.9 试验结果

D1.9.1 碘酸钾溶液对硫的换算系数

硫的换算系数 F 表示每毫升碘酸钾溶液能滴定的硫(S)的克数,由式(D1)计算:

$$F = \frac{m_1 \cdot a}{(V_1 - V_2)} \times 100 \quad (\text{D1})$$

式中 F ——硫的换算系数, g/mL;

m_1 ——标定测量中称取的标样的质量, g;

a ——标样中的含硫量, 以质量百分比%(m/m)表示;

V_1 ——标定测量中所用标准碘酸钾溶液的体积, mL^①;

V_2 ——在相应的空白试验中所用标准碘酸钾溶液的体积, mL^①。

D1.9.2 含硫量

以质量百分比%(m/m)表示的含硫量由式(D2)计算:

$$S\%(m/m) = \frac{(V_3 - V_4) \cdot \bar{F}}{m} \times 100 \quad (\text{D2})$$

式中 V_3 ——测量所用标准碘酸钾溶液的体积, mL^①;

V_4 ——空白试验所用标准碘酸钾溶液的体积, mL^①;

\bar{F} ——由标样求出的硫的平均换算系数(见D1.9.1);

m ——试样的质量, g。

D2 形成硫化物和碘酸盐滴定法

D2.1 范围

本附录这部分规定了镍电沉积层中含硫量的滴定方法, 适用于以硫表示的含硫量在0.005%(m/m)~0.2%(m/m)范围的产品。

D2.2 原理

用盐酸处理使硫化物中的硫变成硫化氢, 盐酸中加有六氯铂酸作溶解催化剂, 硫化氢与硫酸锌铵反应生成硫化锌, 用标准碘酸钾溶液滴定硫化锌, 由碘酸钾的滴定消耗量确定硫的含量。

D2.3 试剂

在分析过程中, 只采用分析纯级的试剂和蒸馏水或与蒸馏水纯度相当的水。

D2.3.1 硫酸锌铵溶液

溶解50g硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)于250mL水中, 加入250mL氨水, 氨水密度 ρ 约为0.90g/mL, 然后混匀。将溶液转入瓶中, 并存放24h, 再将溶液过滤于聚乙烯瓶中。

D2.3.2 六氯铂酸溶液(10g/L)

溶解0.5g六氯铂酸($\text{H}_3\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)于约40mL水中, 加入5mL密度 ρ 为1.19g/

① 或由滴定管的直接读数得到的硫的近似百分率。

mL 的盐酸溶液 稀释至 50mL 然后混匀。

D2.3.3 盐酸 - 六氯铂酸溶液

制备 500mL 溶液 其中含 1 体积 (ρ 大约为 1.19g/mL) 的盐酸和 1 体积的水 ,加入 2.5mL 六氯铂酸溶液(见 D2.3.2) 然后混匀。

D2.3.4 滴定用标准碘酸钾溶液浓度(1/6 KIO₃) 为 0.1 mol/L

在 180℃ 温度下烘结晶碘酸钾 1 h ,溶解 3.570g 经烘干的碘酸钾于约 200mL 水中 ,转入 1000mL 单刻度容量瓶中 稀释至刻度 并混匀。

D2.3.5 滴定用标准碘酸钾溶液浓度(1/6KIO₃) 为 0.005mol/L

用移液管移 25mL 标准碘酸钾溶液(D2.3.4) 于 500mL 单刻度容量瓶中 ,稀释至刻度 并混匀。

D2.3.6 淀粉 - 碘化钾溶液

加约 5mL 水于 1g 可溶性淀粉中 ,搅拌至糊状 ,然后倒入 100mL 沸水中 ,充分混合 ,冷却 加入 5g 碘化钾(KI) ,并搅拌至碘化钾完全溶解。

D2.3.7 盐酸溶液

用水稀释密度 ρ 为 1.19g/mL 的盐酸而制成。盐酸与水的体积比为 1:1。

D2.3.8 氮气

由氮气瓶供给 ,氮气瓶应配有压力表和阀门。

D2.4 装置

D2.4.1 硫化氢析出装置(见图 D1) 由以下部分组成 :

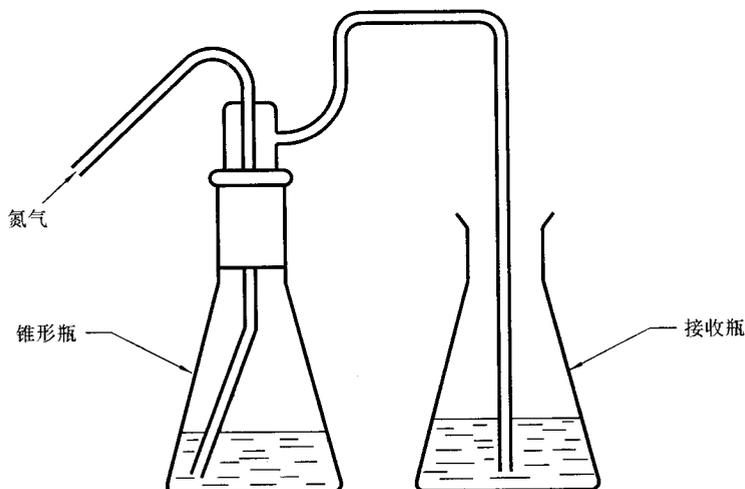


图 D1 用形成硫化物的方式测定电镀镍箱中含硫量的装置(方法 D2)

D2.4.2 滴定管、容量 10mL。

D2.5 程序

D2.5.1 试验用镍箔

按 D1.7.1 的规定制备试样。

D2.5.2 试样

根据对镀件含硫量的估计 称取一定量的试验用镍箔(见 D2.5.1) 精确到 0.0001g, 称取量见表 D2。

表 D2 试样的质量

估计镀件的含硫量 %(m / m)	要称取的相应试样的质量 g
0.005 ~ 0.07	1.00 ± 0.02
0.05 ~ 0.2	0.40 ± 0.02

D2.5.3 测定

D2.5.3.1 将试样(见 D2.5.2)放入 50mL 瓶(见 D2.4.1a)中 加水 25mL。

D2.5.3.2 加 20mL 水和 3mL 硫酸锌铵溶液(见 D2.3.1)于接收瓶(见 D2.4.1c)中。

D2.5.3.3 调节电热盘,以使析出瓶中水的温度保持在 80℃。

D2.5.3.4 加入 15mL 盐酸 - 六氯铂酸溶液(见 D2.3.3)于析出瓶中,迅速按图示安装好试验装置,并非常缓慢地通入氮气流(见 D2.3.8)。

注:氮气流速一般以 30mL/min 为宜,如果试样迅速溶解,氢气析出激烈时,应降低流速。

D2.5.3.5 继续加热和通入氮气,直到试样完全溶解后,再延续 5min。拆除气体析出瓶口上的送气管,与接收瓶一起取下。

注:在整个溶解期间,如果电热盘的温度和氮气的流量调整适当,则接收瓶中的溶液保持碱性。必要时可补充硫酸锌铵溶液(见 D2.3.1),但是,若收集液呈酸性($\text{pH} < 7$)则试验报废。

D2.5.3.6 加入 1mL 淀粉 - 碘化钾溶液(见 D2.3.6)和 5mL 盐酸溶液(见 D2.3.7)于接收瓶中,混合。立即用 10mL 滴管管中的标准碘酸钾溶液(见 D2.3.5)滴定至出现蓝色。用橡皮球吸一些溶液于送气管沿瓶颈释放,以冲洗掉附着的硫化锌,回荡溶液以洗涤管内壁,继续滴定至溶液生成稳定的蓝色。

D2.6 空白试验

在 50mL 锥形瓶中,加 20mL 水,3mL 硫酸锌铵(见 D2.3.1),1mL 淀粉 - 碘化钾溶液(见 D2.3.6)和 5mL 盐酸溶液(见 D2.3.7),进行空白试验。以使此混合物显示同样的淀粉 - 碘颜色。

D2.7 结果表示

以质量百分比%(m/m)表示的含硫量(S)用式(D3)计算：

$$S\%(m/m) = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.005 \times 0.016}{m} \times 100 = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.008}{m} \quad (D3)$$

式中 V_1 ——测量所用标准碘酸钾溶液(见 D2.3.5)的体积 ,mL；

V_2 ——空白试验时所用标准碘酸钾溶液(见 D2.3.5)的体积 ,mL；

m ——试样的质量 ,g。

附录 E 镍镀层的腐蚀试验 (标准的附录)

一定服役条件号相应的镀件腐蚀试验连续时间见下表 E1。

表 E1

服役条件号 ²⁾	腐蚀试验持续时间 ¹⁾	
	CASS 试验(GB/T 10125)	ASS 试验(GB/T 10125)
3	16	96
2	8	24
1	4	8

1) 表中列出的每一腐蚀试验持续时间并非实验确定的 ,仅作指南 (见 9.3)。
2) 服役条件为 0 时无腐蚀试验要求。

附录 F 各种服役条件号相应的服役条件举例 (提示的附录)

各种服役条件号相应的服役条件举例如下：

服役条件号 3——室外典型的温度条件；

服役条件号 2——室内可能产生凝露的区域；

服役条件号 1——气氛温和干燥的室内；

服役条件号 0——纯粹的装饰环境。

GB/T 9799—1997

金属覆盖层
钢铁上的锌电镀层

前 言

本标准根据 ISO 2081 :1986《金属覆盖层 钢铁上的锌电镀层》对 GB 9799—88 进行的修订,在技术内容上与该国际标准等效,编写规则上符合 GB/T 1.1—1993 的要求。

本标准修订时对 GB 9799—88 中的第 8 章和 9.2 条,引用了更明确相关的标准规定;10.1.2.2 中增加了 3 种退镀溶液。

本标准自发布实施之日起代替原 GB 9799—88《金属覆盖层 钢铁上的锌电镀层》。

本标准由中华人民共和国机械工业部提出。

本标准由全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:机械工业部武汉材料保护研究所。

本标准参加起草单位:广东东莞金晖电镀厂。

本标准主要起草人:谢锐兵、潘德荣。

本标准首次发布于 1988 年。

ISO 前 言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的全世界联合机构。制定国际标准的工作,一般通过 ISO 技术委员会进行。各成员团体如对某一技术委员会确定的主题感兴趣,有权向该委员会陈述。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可参加此项工作。

技术委员会通过的国际标准草案,在 ISO 理事会采纳为国际标准之前,先送各成员团体认可,按照 ISO 程序,参与投票的成员团体至少要有 75% 认可才算通过。

国际标准 ISO 2081 由 ISO/TC 107 金属和其他非有机覆盖层技术委员会制定。

此第二版对第一版(ISO 2081—1973)作了技术修订,是第一版的修订本。

使用者应注意,所有国际标准都会被修订。因此,除非另有说明,本国际标准所参考的其他国际标准都是其最新版本。

中华人民共和国国家标准

GB/T 9799—1997

equiv ISO 2081 :1986

金属覆盖层 钢铁上的锌电镀层

Metallic coatings—Electroplated coatings

of zinc on iron or steel

代替 GB 9799—88

1 范 围

本标准规定了钢铁上锌电镀层的技术要求和试验方法。

本标准适用于各种使用条件下防止钢铁腐蚀的锌电镀层。

本标准不适用于未加工成形的钢铁板材、带材和线材上的锌电镀层,钢制密绕弹簧上的锌电镀层以及非防护装饰性用途的锌电镀层。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 4955—1997 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法(neq ISO 2177 :1985)

GB 4956—85 磁性金属基体上非磁性覆盖层厚度测量 磁性方法(eqv ISO 2178 : 1982)

GB 5267—85 螺纹紧固件电镀层

GB 6462—86 金属和氧化物覆盖层 横断面厚度显微镜测量方法(eqv ISO 1463 : 1982)

GB/T 9793—1997 金属和其他无机覆盖层 热喷涂 锌、铝及其合金(neq ISO 2063 :1973)

GB 9800—88 电镀锌和电镀镉层的铬酸盐转化膜(eqv ISO 4520 :1981)

- GB 11378—89 金属覆盖层厚度 轮廓尺寸测量方法(eqv ISO 4518 :1980)
- GB 12334—90 金属和其他无机覆盖层 关于厚度测量的定义和一般规则(eqv ISO 2064 :1980)
- GB 12609—90 电沉积金属覆盖层和有关精饰计数抽样检查程序(eqv ISO 4519 : 1980)
- GB/T 13912—92 金属覆盖层 钢铁制品热镀锌层 技术要求(neq ISO 1461 : 1973)

3 定 义

本标准采用下列定义。

3.1 主要表面 significant surface

工件上某些已电镀或待电镀的表面,在该表面上镀层对工件的外观和(或)使用性能是重要的。

2.2 局部厚度 local thickness

在主要表面内进行规定次数厚度测量的算术平均值。

3.3 最小局部厚度 minimum local thickness

在一个工件的主要表面上所测得的局部厚度的最小值。也称最小厚度。

4 基体金属

本标准对电镀锌前基体金属的表面状态没有提出要求。但供需双方对基体的表面状态应商定一致。由于基体金属表面质量太差而使锌镀层达不到令人满意的外观和(或)使用性能的要求时,不能认为电镀生产质量不合要求。

5 需方应向电镀生产方提供的资料

- a) 本国家标准号 GB/T 9799 ;
- b) 分级号(见第 6 章);应注意,需方必须提出分级号,仅要求按 GB/T 9799 电镀,而无分级号是不够的;
- c) 注明主要表面,例如用图纸标注或提供有适当标记的样品;
- d) 基体金属的性质,表面状态和表粗糙度(见第 4 章);
- e) 镀层的外观要求;
- f) 电镀前、后的热处理要求(见第 7 章);

- g) 铬酸盐或其他转化膜的类型(见第 9 章);
- h) 抽样和检验要求;
- i) 镀前准备和电镀过程的任何特殊要求或限制(见第 7 章)。

6 使用条件、使用寿命和分级号

6.1 使用条件和使用寿命的影响

镀锌层的厚度要求取决于使用条件的严酷程序和使用的长短。Fe/Zn5 级(见 6.2)一般仅用于干燥的室内环境。随使用环境变得严酷和(或)使用寿命要求更长时,所使用的镀锌层厚度须相应增加。

6.2 分级号

分级号按下列顺序构成:

- a) 符号 Fe 表示基体金属钢或铁,后面接着一斜线;
- b) 符号 Zn 表示锌电镀层;
- c) 数字 表示镀锌层的最小局部厚度,单位 μm ;
- d) 必要时,用符号表示铬酸盐转化膜的存在、级别和类型(见 GB 9800)

例如: Fe/Zn 25c1A

该分级号表示在钢铁基体上电镀锌层至少为 $25\mu\text{m}$,此外,

- c——铬酸盐转化膜;
- 1——铬酸盐转化膜的级别,1 级;
- A——铬酸盐转化膜的类型,光亮型。

6.3 镀锌层与使用条件、使用寿命的对应关系。

表 1 表出了锌层的分级号和经过铬酸盐处理之后镀锌层的最小局部厚度(见 9.2)以及它们与使用环境和使用寿命之间的对应关系。当有铬酸盐转化膜时,后面标注 GB 9800 中规定的符号,其他转化膜的具体说明则应另外给出。

表 1 钢铁上锌电镀层的分级号、最小局部厚度、使用条件和使用寿命

使用条件或使用寿命	分级号	最小局部厚度 μm
随着使用环境严酷性增加和(或)使用寿命延长,最小局部厚度应相应增加	Fe/Zn 5	5
	Fe/Zn 8	8
	Fe/Zn 12	12
	Fe/Zn 25	25

注

- 1 建议等级号为 Fe/Zn 12 和 Fe/Zn 25 的锌镀层应具有 2 级的彩色铬酸盐转化膜(见 GB 9800)。
- 2 在任何特定的使用环境里,锌镀层的保护作用一般正比于单位面积内锌镀层的质量(表面密度),通常也正比于锌镀层的厚度,因此,对于某些特殊的用途,可采用 40 μ m 厚度的锌镀层。
- 3 当要求很长的使用寿命时,例如用在钢结构件上,需有较厚的锌覆层,通常采用热镀锌(见 GB/T 13912)或喷涂锌(见 GB/T 9793)。

7 热处理

7.1 概述

某些基体金属应按 7.3 和 7.4 的规定进行热处理,以减少氢脆破坏的危险。在所有情况下,热处理时间应该从每个工件完全达到规定温度的时刻算起。

最大抗拉强度额定值大于 1050MPa(相当于硬度值约为 34HRC,340HV 或 325HB)的钢制工件和表面淬火工件都需要热处理。镀前准备应避免在碱性或酸性溶液中作阴极处理。

注 抗拉强度大于 1450MPa(相当于硬度值约为 45HRC,440HV 或 415HB)的钢制工件,推荐选用有较高阴极电流效率的氟硼酸盐或氯化物等体系的电镀溶液。

7.2 钢的分类

7.2.1 除了表面淬火工件以外(见 7.3.2 和 7.4.2),应根据给定的最大抗拉强度值来选择热处理条件。应按照表 2 给定的最大抗拉强度值对钢进行分类。如果只给出了钢的最小抗拉强度值,可以从表 2 确定对应的最大抗拉强度值。

表 2 钢的分类及其最大抗拉强度值与最小抗拉强度值的对应关系

MPa

给定的最小抗拉强度值 $R_m \text{ min}$	对应的最大抗拉强度值 $R_m \text{ max}$
$R_m \text{ min} \leq 1000$	$R_m \text{ max} \leq 1050$
$1000 < R_m \text{ min} \leq 1400$	$1050 < R_m \text{ max} \leq 1450$
$1400 < R_m \text{ min} \leq 1750$	$1450 < R_m \text{ max} \leq 1800$
$1750 < R_m \text{ min}$	$1800 < R_m \text{ max}$

7.2.2 如果未给出钢的最大、最小抗拉强度值,可认为维氏硬度值 340、440 和 560HV 分别相当于最大抗拉强度为 1050、1450 和 1800MPa,并按这些强度值去选择热处理条件。

7.3 电镀前消除应力

7.3.1 如果需方要求工件在镀之前消除应力,除表面淬火工件外,按表 3 给定的条件进

行热处理。也可以采用与表 3 不同的热处理条件,如适当缩短时间和提高温度,但必须证明他们是行之有效的。热处理应在所有镀前准备或水溶液清洗处理之前进行。附着油污过多的工件,热处理前应进行必要的脱脂处理。

表 3 电镀前消除应力的热处理条件(不包括表面淬火工件)

给定的最大抗拉强度 $R_m \max$ MPa	温 度 ℃	时 间 h
$R_m \max \leq 1050$	无要求	—
$1050 < R_m \max \leq 1450$	190 ~ 220	1
$1450 < R_m \max \leq 1800$	190 ~ 220	18
$1800 < R_m \max$	190 ~ 220	24

7.3.2 表面淬火工件应在 130 ~ 150℃ 进行热处理,时间不少于 5h,如果基体表面的硬度允许降低,也可以在更高温度下进行较短时间的热处理。

7.3.3 如果在喷丸或其他冷加工过程之后消除应力,温度不应超过 220℃。

7.4 电镀后消除氢脆

7.4.1 除了表面淬火工件外,消除氢脆处理应按表 4 给定的条件进行,而且必须在电镀后 4 h 之内和铬酸盐处理前尽快进行。

表 4 电镀后消除氢脆的热处理条件(不包括表面淬火工件)

给定的最大抗拉强度 $R_m \max$ MPa	温 度 ℃	时 间 h
$R_m \max \leq 1050$	无要求	—
$1050 < R_m \max \leq 1450$	190 ~ 220	8
$1450 < R_m \max \leq 1800$	190 ~ 220	18
$1800 < R_m \max$	190 ~ 220	24

7.4.2 表面淬火工件应在 190 ~ 220℃ 进行热处理,时间不少于 5h,其他规定见 7.4.1。

7.4.3 对特殊工件证明是有效的其他热处理温度和时间,经需方认可,可以被规定和采用。但热处理温度不能超过镀件基体材料的回火温度。

8 抽 样

从检查批中抽取符合 GB 12609 中规定样本量的随机样本。检查样本中的试件是否符合本标准中第 9 章的要求,并且确定该检查批是否符合 GB 12609 抽样方案规则中的每一要求。

9 对镀层的要求

9.1 外观^①

在电镀件的主要表面上不应有明显可见的镀层缺陷,诸如起泡、孔隙、粗糙、裂纹或局部无镀层,但是因基体金属缺陷引起的不可避免的镀层缺陷除外。工件上无法避免的接触痕迹部位应由电镀生产方和需方商定。

镀件应清洁和无损伤。除需方另有规定外,锌镀层应是光亮的。必要时,应由需方提供或认可可能表明镀层外观要求的样品。

9.2 锌镀层的厚度

9.2.1 最小局部厚度

在主要表面上凡能被直径为 20mm 的球接触的部分,均应达到分级号(见表 1)规定的最小局部厚度,若需方有要求,则主要表面的其他部分也应达到最小局部厚度。

9.2.2 小镀件的镀层厚度

当镀件的主要表面的面积小于 100mm^2 时,最小局部厚度值应是用 10.1.2 中规定的方法测定的平均厚度的最小值。

注 螺纹件的镀层厚度会受到螺纹等级或配合等尺寸要求的限制。GB 5267 规定了标准螺纹的最大镀层厚度。

9.3 结合强度

当按照 10.2 的规定试验后,镀层应连续地附着于基体金属。

9.4 转化膜的应用

转化膜,特别是铬酸盐转化膜能提高锌镀层的抗蚀性,只有当需方有明确的要求时,才能省去铬酸盐转化膜,或用其他转化膜^②代替。电镀锌层上能形成的铬酸盐转化膜类型详见 GB 9800。

10 试验方法

10.1 厚度测量

10.1.1 局部厚度测量

GB 6462、GB/T 4955、GB 4956、GB 11378 规定的方法适用于测量钢铁上多种锌镀层的厚度。

当厚度测量有争议时,应采用 GB/T 4955 规定的方法测量,镀层主要表面的面积小

① 镀锌件容易受到诸如硬纸板、木材或某些绝缘材料散发出的有机物气氛的侵蚀。镀件在包装、贮存或运输时应考虑此情况。

② 要涂漆的镀锌件可选用磷化之类的处理来提供良好的附着强度。

于 100mm^2 时,按 10.1.2 规定的方法测量。

镀层粗糙或无光泽时,显微镜法(GB 6462)和轮廓仪法(GB 11378)测得的结果可能不可靠,磁性法测得的厚度值可能比在单位面积上质量相等的光滑镀层上测得的厚度值稍偏大。

注:采用 GB/T 4955 规定的方法测量厚度之前,必须用一种软质磨料,如氧化铝研磨膏除去铬酸盐转化膜或其他转化膜,在转化膜较厚时,测量结果略有偏低。

10.1.2 小镀件镀层厚度的测量

10.1.2.1 测量程序

当镀件的主要表面小于 100mm^2 时,取足够数量的镀件,使镀层的质量不少于 100mg ,如果镀件形状复杂,则面积应由双方商定。称量镀件,精确至 mg ,用 10.1.2.2 规定的一种溶液在室温下退除锌镀层。

因退镀液 a) b) 有毒,一般情况下,采用退镀液 c) d) 和 e),作仲裁试验时,才须采用溶液 a) 或 b)。

镀层退除后,在流动水中漂洗镀件,必要时,应刷去表面上松散的暗色沉积物[使用溶液 a) 或 b) 时,为锑的沉积物],仔细干燥后称重,记录试样失去的质量。锌镀层的厚度 d 由下式计算,单位为 μm 。

$$d = \frac{m \times 10^3}{A\rho}$$

式中 m ——失去的质量, mg ;

A ——退除镀层的表面积, mm^2 ;

ρ ——锌镀层的密度,一般取 7.1g/cm^3 。

10.1.2.2 退镀溶液实例

注意:溶于盐酸的三氧化二锑(Sb_2O_3)和三氯化锑(SbCl_3)有毒,勿与皮肤接触。退镀溶液 a) 和 b) 有危险。在使用溶液 a) 或 b) 退除镀层的过程中,会释放三氢化锑(SbH_3)的极毒气体,应采取严格的预防措施,避免吸入。退除镀层的操作须在通风柜内进行。甲醛溶液有毒,有刺激气味和引起灼伤,要避免吸入其蒸汽,勿与皮肤和眼睛接触。

溶液 a)	三氧化二锑(Sb_2O_3)	20g
	盐 酸($\rho = 1.18\text{g/mL}$)	800mL
	水	200mL
溶液 b)	三氯化锑(SbCl_3)	32g
	盐 酸($\rho \geq 1.18\text{g/mL}$)	800mL

水

200mL

溶解三氧化二锑或三氯化锑于盐酸中,然后加水稀释。锌镀层完全退除时,即剧烈的化学反应刚刚停止时,就立即从溶液中取出镀件,这样用退镀溶液 a)和 b)会得到满意的效果。如果已完全退除了锌镀层的镀件还长时间留在溶液中,则镀件的钢铁基体可能受到侵蚀。

溶液 c)	甲醛 30%(m/m)溶液]	10mL
	盐酸 ($\rho = 1.18\text{g/mL}$)	500mL
	水	500mL
溶液 d)	硝酸铵 (NH_4NO_3)	300g/L
溶液 c)	盐酸 ($\rho = 1.18\text{g/mL}$)	500mL
	丙炔醇 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$)	1g
	水	500mL

10.2 结合强度的摩擦抛光试验

用一根直径为 6mm,顶端加工成光滑的半圆球形的钢棒,在面积不大于 6cm^2 的镀层表面上快速而有力的摩擦 15s。所施加的压力应在每一行程中足以擦光镀层,但不能大到切割镀层,结合强度差的镀层将会起泡,随着摩擦的继续进行鼓泡不断增大。如果镀层质量差,则鼓泡会破裂,并且镀层会从基体金属上剥离下来。

必要时,可在一个或多个试件上,选择一处以上的面积进行上述试验。