

一种改善防渗碳性能的脉冲镀铜工艺优化

李晗晔, 孙慧艳, 袁福河

(中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043)

[摘要] 为了实现对航空发动机零件非渗碳区域的有效防护,需要进行局部镀铜工艺的优化。通过脉冲镀铜正交试验和镀层孔隙率极差分析,确定了脉冲镀铜的主要和次要影响参数,优化了脉冲镀铜工艺参数。优化工艺脉冲制备的铜镀层结合力良好,表面形貌、孔隙率、防渗效果均优于直流镀铜层,将镀铜厚度由 50~70 μm 降低到 20 μm ,节约镀铜成本,且提高了工作效率。

关键词: 正交试验; 电镀; 脉冲; 孔隙率; 防渗碳

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2017.15.092



李晗晔

高级工程师、工学硕士,中国航发黎明表面处理四级技术专家,从事航空发动机电镀、腐蚀及各类功能涂层在航空发动机零部件上的工程化应用研究。负责和参与集团、公司级课题 10 余项,授权专利 1 项,发表论文 10 余篇。

军用航空发动机对多种零件具有较为苛刻的性能要求,为增强某些零件的局部耐磨性、抗氧化性等特殊性能,使局部渗(碳、氮)技术成为一项应用广泛的工艺技术之一。由于是局部性能增强,对于无需渗(碳、氮)部位的防护成为影响零件整体质量的关键因素之一,理论与实践证明^[1],致密的铜层可有效阻止碳、氮等元素的渗入,因此在军品生产中普遍采用局部镀铜工艺实施零件的防护。在实际应用中发现,采用普通直流镀铜工艺需镀敷 600min 以上,镀层厚度达到 30 μm 以上时,才可有效降低镀层孔隙率,取得良好的防渗效果,因此直流镀铜技术在浪费资源的同时,过厚的镀层极易出现结合力不好、粗糙等质量问题^[2-3]。

脉冲电镀是国内外应用成熟的电镀技术之一,具有增强结合力、降低孔隙率、改善镀层质量的显著优

点^[4-6]。本文通过正交试验,考察了脉冲电镀工艺电流密度、正负向工作比等因素对铜层防渗性能的影响,确定了具有良好零件防渗作用的脉冲镀铜工艺。该工艺技术在提高生产效率的同时改进了零件的防渗效果。

试验

1 试验材料与试剂

试验材料为某军用发动机常用不锈钢材料 1Cr18Ni9Ti。试验所用化学试剂包括 NaCN、NiSO₄·7H₂O 等均为分析纯。

2 试验方案

镀铜槽液选用军品氰化镀铜槽液,槽液成分及工艺参数为: CuCN (20~40) g/L, KCN (10~20) g/L, Na₂SO₃ (1.5~3) g/L, Na₂CO₃ ≤ 100 g/L, 温度 < 35℃, 阳极材料铅板镀铜工艺流程为: 除油→水洗→腐蚀→水洗→脉冲镀铜→水洗→检查气孔→

水洗→吹干→检验。

本研究首先以直流镀铜的工艺参数为参考,设计制定3因素3水平的L9(3³)正交试验方案,并以孔隙率作为考核指标,确定适用于防渗碳用的脉冲镀铜工艺参数,并对比直流电镀与脉冲电镀在防渗性能上的优劣。

3 检测方法

镀层试样尺寸为50mm×50mm×5mm。通过将镀后的试件完全浸入由K₃[Fe(CN)₆] 10 g/L与NaCl 20 g/L组成的溶液中5min,取出后以察看蓝色斑点的方式考察孔隙率。通过使用扫描电镜观察镀层表面形貌及渗碳后截面形貌,分析工艺参数对镀层质量及镀层防渗性能的影响。

试验结果与讨论

1 正交试验结果及镀层形貌

1.1 正交试验结果及分析

以单位面积(dm²)上的蓝色斑点数为考核指标,对以1Cr18Ni9Ti合金为基体材料的试片进行脉冲镀铜,其正交试验结果及级差分析结果见表1。可以看出:对于防渗镀铜层来说,正向工作比的级差与负向工作比的级差值相等,且大于电流密度。由级差分析结果可知,在选择的影响防渗镀铜层防渗效果的3个因素中,正向工作比与负向工作比为主要影响因素,电流密度为次要影响因素,即在所考察的3个因素中,正向工作

比与负向工作比对镀层的防渗效果影响最大,其次是电流密度。此外,比较各因素不同水平的平均效果值,可得出各因素不同水平的影响趋势及最优水平组合。

从图1可以看出,对于正向工作比影响因素,开始时随着其比值的增加孔隙数减小,即防渗效果先呈改善趋势,在20%点以上则孔隙数又增加,使防渗效果变差,负向工作比对镀层的影响效果变化趋势与之类似。

对于电流密度影响因素,从图1可以看出随着电流密度值从初始值增加,镀层孔隙数也增加,说明镀层致密性或防渗效果变差。

综合考虑3个因素不同水平对镀层防渗效果的影响,最优处理工艺的3个影响因素的水平值确定为:

正向工作比为20%、负向工作比为10%、电流密度为0.6 A/dm²。

1.2 脉冲工作比对镀层形貌的影响

为了了解不同脉冲工作比对镀层微观形貌的影响,本文对不同镀层的外观表面状态进行了对比,见图2(1:100)。从图2中(a)~(d)可以看出,采用单向正脉冲的几组工艺参数得到的铜层外观均不理想,尤其是表面铜层较粗糙,且有明显的粒子流迹象。而在正向占空比为60%时,试片镀层工作效率低,虽然镀层表面结晶相颗粒较为细致,但也存在粒子流现象,且有个别的金属离子吸附,如图2(e)、(f)所示。

在电镀中引入负向脉冲参数,从图2(g)~(j)中可以看出,镀铜层表面形貌得到明显改善。采用直流

表1 正交试验结果及级差分析

序号	电流密度 / (A·dm ⁻²)	正向工作比 θ ⁺ /%	负向工作比 θ ⁻ /%	孔隙率
1	0.6	10	0	4
2	0.6	20	10	1
3	0.6	40	20	17
4	1.0	10	10	26
5	1.0	20	20	2
6	1.0	40	0	2.5
7	1.5	10	20	10
8	1.5	20	0	6
9	1.5	40	10	10
均值1	7.33	13.33	13.33	—
均值2	10.17	3.00	3.00	—
均值3	8.67	9.83	9.83	—
级差	2.84	10.33	10.33	—

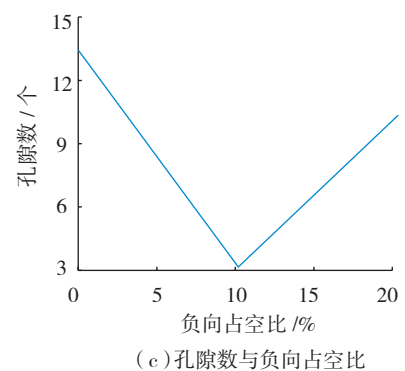
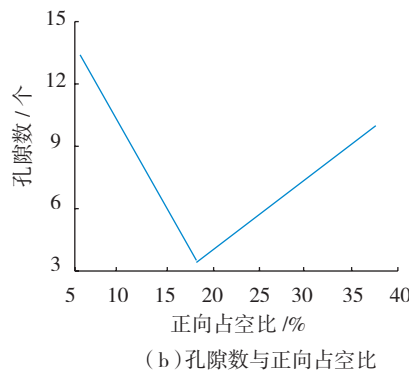
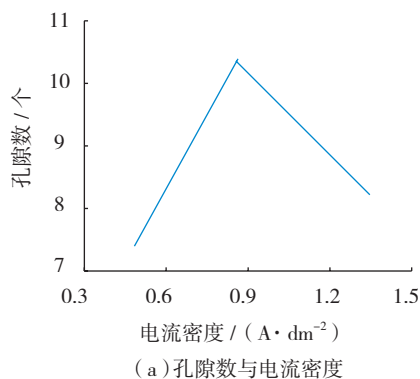


图1 镀层表面内孔隙数与不同因素的水平关系

Fig.1 Dependence of the porosity in the plating surface on levels of different factors

电镀的镀层表面晶粒粗大,吸附夹杂较多,而双脉冲镀铜表面平整、细致、光亮。这是因为大幅度、短时间的负向脉冲所引起的高度不均匀阳极电流分布会使镀层凸处被强烈溶解,镀层表面得到整平。

表2为镀覆效率和镀层外观为评定指标的分析结果。可以看出当正向占空比为20%和40%,负向占空比为10%、20%时,镀层的表面状态最佳。

2 双脉冲电镀对镀层性能的影响

2.1 对镀层孔隙率的影响

将滤纸贴于铜层上,停留20min,揭去滤纸,观察滤纸上有无蓝色斑点。如果有孔隙,则会在滤纸上出现蓝色斑点。通过试验可以看到,相对于直流电镀,脉冲电镀后试样表面没有明显的蓝色斑点,而使用直流电镀得到的试样镀层表面有明显的微小蓝色斑点。这说明使用脉冲电镀工艺得到的铜镀层孔隙率明显降低。

双脉冲电镀方式使金属离子在通电瞬间首先被还原,而氢离子及其他杂质离子未来得及还原时电流就中断,从而保证了得到析氢少、纯度较高的金属铜镀层。又由于较大峰值电流的冲击,使阴极表面各部位的电流密度都远大于直流镀电流密度,使得阴极表面同时出现无数排列紧密的细小晶核,且在晶核未来得及长大时电流即被关断,随后又施加短时间的反向电流冲击。这种周期性双脉冲电镀过程使镀层晶体显微组织结构细密、孔隙率低。同时由于脉冲电镀具有比直流电镀高的活化过电位,因而镀层生长过程中结晶较容易,覆盖能力强,不易形成孔隙。

2.2 对镀层防渗碳性能的影响

根据正交试验分析结果确定脉冲电镀的工艺参数为:电流密度 $0.6A/dm^2$ 、频率1000Hz、正向占空比20%、负向占空比10%,文献7给出了这种工艺的脉冲波形示意图并进行了详细描述。采用直流电镀和脉

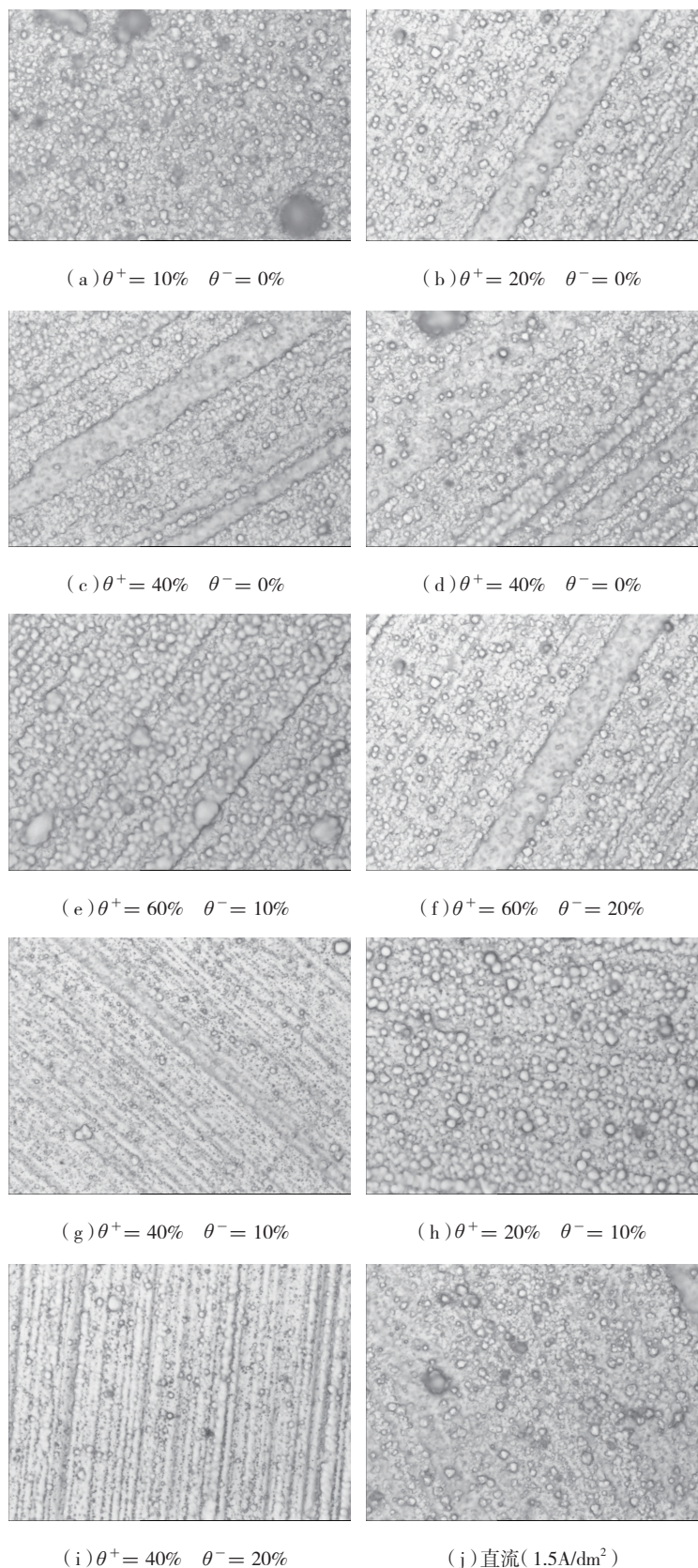


图2 不同脉冲工作比及直流条件下的镀层微观形貌对比
Fig.2 Comparison of surface morphologies of the plating deposited with different pulse duty ratios and a direct current of $1.5A/dm^2$

表2 正负不同占空比及直流镀层条件下表面的外观对照

试片编号	正向占空比 $\theta_1/\%$	负向占空比 $\theta_2/\%$	平均厚度 / μm	镀覆时间 /min	镀覆效率 /%	镀层外观
1	10	0	6	13	46	比直流镀层暗,边缘有粒子流
2	20	0	7.5	13	58	边缘有粒子流
3	20	10	7.3	14	52	镀层均匀性好,上下差 0.7,表面光亮细致
4	40	0	6.5	10	65	比直流镀层暗,边缘有轻微粒子流
5	40	10	7	13	54	表面光亮细致(最亮)
6	40	20	7	14	50	表面光亮细致
7	60	0	6	10	60	表面镀层发暗,较粗糙
8	60	10	5.5	12	46	与直流镀层相近
9	60	20	5.5	12	46	与 3 号参数镀层相近
10	直流 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$		7	13	54	发暗

冲电镀工艺各制备 2 个试片(镀层厚度约 $20\mu\text{m}$),然后带一个空白试片一起进行渗碳试验,得到渗层深度最大值约 $1.3\sim 1.4\text{mm}$,在渗碳后进行金相显微镜观察。

从图 3 可以看出,脉冲镀铜试片表面没有出现漏渗现象,而直流镀铜层试片表面则有轻微的漏渗现象,图 3 (a)为没有进行防渗镀铜的全裸合金试片截面形貌。在脉冲镀铜层的厚度达到 $20\mu\text{m}$ 时,就可以起到防

渗的作用。由于脉冲镀的镀层晶粒细小,单位覆盖量所覆盖的面积必然较大,因此脉冲电镀层比直流电镀层组织致密、表面平整、观察到的孔隙率小,使镀层防渗碳能力更强,且电镀速度明显提高,镀液分散能力好。

2.3 对镀层均匀性的影响

对于结构复杂的航空发动机零件,如果零件的深镀能力和均镀能力较差,则在进行渗层热处理时极易出现漏渗现象,所以对镀层的均匀性也

进行了测试。采用两种方法在相同的时间(120min)内各镀 1 个试片,然后用 200 倍金相显微镜进行镀层截面的厚度均匀性评定。

图 4 为防渗直流与脉冲镀层的横截面形貌(1 : 200)。可以看出脉冲电镀的零件镀层均匀,表面比较平整,而直流电镀零件镀层较薄且凹凸不平。涂层截面的厚度显微计算结果表明,相同时间内脉冲镀铜层的

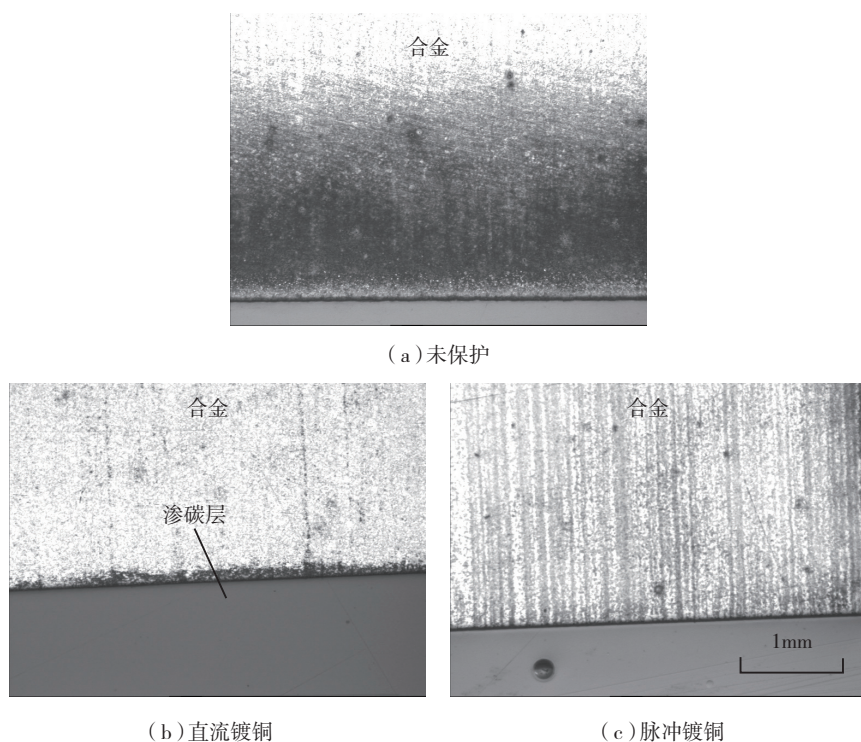


图3 直流与脉冲镀层防渗碳横断面形貌

Fig.3 Cross section morphologies of the bare and carburized 1Cr18Ni9Ti substrates

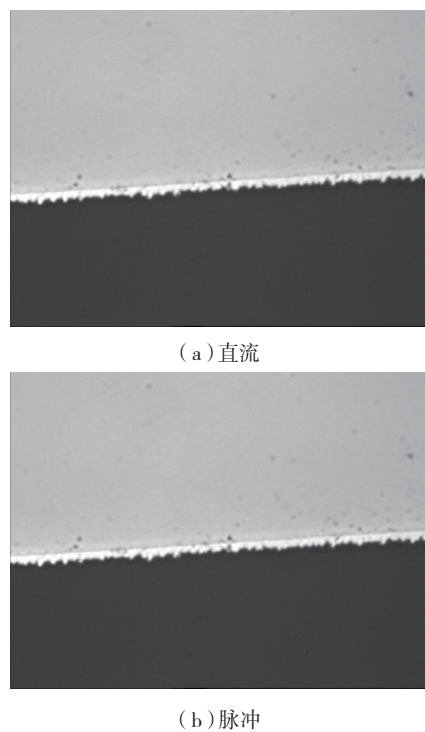


图4 防渗直流与脉冲镀层横断面形貌

Fig.4 Cross section morphologies of the anti-carburizing plating deposited respectively using direct current and pulse powers

平均厚度为 22 μm , 直流镀铜层平均厚度仅为 15 μm 。由于脉冲电镀时阴极表面电流或电位的分布是动态的, 在每一个脉冲周期开始时镀层表面的电流都重新分布一次, 从而改善了镀层厚度的均匀分布, 镀层组织也更均匀, 因此脉冲镀铜工艺的镀覆效率及均镀能力明显优于直流电镀。

2.4 对镀层抗氧化性的影响

铜是一种柔软且具有良好的延展性、导电性和导热性的金属, 其具有较高的化学稳定性。但长期暴露于空气时, 易受空气中各种挥发性硫化物 (如 H_2S) 和卤化物等污染物的腐蚀, 使其表面发暗变色, 不仅影响铜制品或镀铜制品的外观色泽, 降低装饰性能, 而且更为严重的是影响镀铜件的防粘接性能。因此对于防粘接作用的铜镀层, 增强铜镀层的抗腐蚀变色能力尤为重要。

将没有进行钝化处理的直流和变极性脉冲镀铜试片分别放置于室温腐蚀性较大的大气环境中, 结果直流镀铜试片表面在第二天就出现变色现象, 而脉冲镀铜试片表面在放置 5 天之后仍然没有变色现象, 说明双脉冲镀铜的抗氧化性优于直流镀铜。

结论

(1) 进行 1Cr18Ni9Ti 表面脉冲镀铜参数的正交试验和镀层孔隙率极差分析, 结果表明正向工作比与负向工作比为主要影响参数, 电流密度对孔隙率影响最小。

(2) 通过以镀层表面形貌为考察指标的正交试验优选脉冲镀铜参数, 确定正向脉冲镀铜的频率 1000Hz, 工作比为 20%~40%, 平均电流密度 1.5A/dm²; 负向脉冲的频率 1000Hz, 工作比为 10%~20%, 平均电流密度 0.1~0.2A/dm²。

(3) 脉冲镀层结合力良好, 表面形貌、孔隙率及相应的防渗效果均优于直流镀铜层。

(4) 通过降低镀层孔隙率, 可以将零件的镀铜厚度由 50~70 μm 降低到 20 μm , 节约镀铜成本, 且提高镀层的镀覆效率。

参考文献

- [1] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- ZHANG Yuncheng, HU Runan, XIANG Rong. Electroplating manual[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.
- [2] 张景双, 石金声, 石磊, 等. 电镀溶液与镀层性能测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.

社, 2011.

ZHANG Jingshuang, SHI Jinsheng, SHI Lei, et al. Property test of electroplating solution and coating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.

[3] 朱瑞安, 郭振常. 脉冲电镀[M]. 北京: 电子工业出版社, 1986.

ZHU Ruian, GUO Zhenchang. Pulse plating[M]. Beijing: Electronic Industry Press, 1986.

[4] 何少华, 文竹青, 娄涛. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 国防科技大学出版社, 2002.

HE Shaohua, WEN Zhuqing, LOU Tao. Experimental design and data processing[M]. Beijing: National University of Defense Technology Press, 2002.

[5] 陈杰, 唐四军. 多功能数控脉冲电源的研制[J]. 电刷镀技术, 1997(3): 27-31.

CHEN Jie, TANG Sijun. Development of a multifunctional numerical control pulse power[J]. Brush Plating Technology, 1997(3): 27-31.

[6] SEAH C H, MRIHA S, CHAN L H. DC/pulse plating of copper for trench/via filling[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 114(3): 233-239.

[7] 侯广库, 孙慧艳, 刘权. 合金结构钢脉冲防渗镀铜工艺研究[J]. 电镀与静饰, 2016, 38(5): 37-40.

HOU Guangku, SUN Huiyan, LIU Quan. Technological study of anti-permeation pulse copper-plating on alloy constructional steel[J]. Plating and Finishing, 2016, 38(5): 37-40.

通讯作者: 李晗晔, E-mail: li_hany@sina.com。

Optimization of a Pulse Electroplating Copper Process for Improving Carburization Resistance

LI Hanyue, SUN Huiyan, YUAN Fuhe

(AECC Shenyang Liming Aero-Engine Corporation Ltd., Shenyang 110043, China)

[ABSTRACT] A copper electroplating process is optimized to realize an effective local protection of non-carburization areas of aeroengine components. The primary, minor parameters of a pulse electroplating copper process are identified and optimized in the present work through orthogonal experiment and range analysis. The copper plating deposited using the optimized pulse process demonstrates an excellent interface adhesion state, with surface morphology, porosity and carburization resistance better than that electroplated using a direct current. The thickness of the copper plating might be decreased to 20 μm from 50-70 μm using the optimized pulse electroplating copper process, thereby saves the cost and enhance the efficiency of copper electroplating production.

Keywords: Orthogonal experiment; Electroplating; Pulse; Porosity; Anti-carburizing

(责编 玲犀)