

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C25D 15/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96110349.3

[43]公开日 1997 年 4 月 16 日

[11] 公开号 CN 1147569A

[22]申请日 96.6.12

[30]优先权

[32]95.6.12 [33]DE[31]19521323.8

[71]申请人 ABB管理有限公司

地址 瑞士巴登

[72]发明人 E·尤尔克

M·希瑟

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

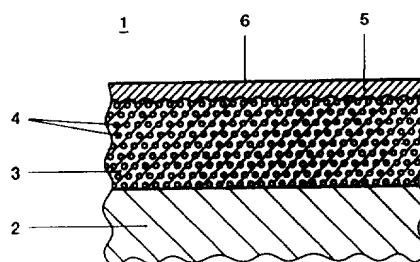
代理人 王景朝

权利要求书 4 页 说明书 9 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 镀有耐机械磨损电镀层的零件及其电镀方法

[57]摘要

本发明提供了一种镀有耐机械磨损电镀层的零件(1)，该零件较易于制造，而且所述镀层在所述零件用作接点结构部件时不需另行润滑，本发明对生产这种电镀层的简单方法作了说明。至少在所述镀层的一层金属镀层中嵌入均匀分布的纳米级颗粒(4)，所述纳米级颗粒至少与一种减磨或减摩的物质以化学物理方式结合。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

- 1、镀有耐机械磨损电镀层的零件，其特征在于，
— 在所述镀层的至少一层第一金属层（3）中嵌有均匀分布的纳米级颗粒（4），该纳米级颗粒（4）与至少一种减磨或减摩的材料以化学-物理方式结合。
- 2、权利要求1所述的零件，其特征在于，
— 所述至少一层第一金属层（3）被一层金属面层（5）完全覆盖。
- 3、权利要求2所述的零件，其特征在于，
— 所述金属面层（5）的硬度比所述第一金属层（3）的硬度大。
- 4、权利要求1所述的零件，其特征在于，
— 所述至少一种减磨或减摩的材料选自一种主成分为表面活性化合物的材料。
- 5、前列诸权利要求中任何一项所述的零件，其特征在于，
— 所述零件（1）在接点组件或轴承组件中作为固定或较慢运动的部件与在所述零件上滑动或滚动的活动金属部件协同动作。
- 6、权利要求1所述的零件，其特征在于，
— 所述纳米级颗粒（4）的粒度在5 nm至50 nm范围之内。
- 7、权利要求2或3中任何一项所述的零件，其特征在于，

- 所述第一金属层 (3) 的基材以为银主要成分;以及
- 所述金属面层 (5) 经电镀硬银制成。

8、权利要求 2 或 3 中任何一项所述的零件, 其特征在于,

- 所述第一金属层 (3) 的厚度在 $5\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ 的范围之内;
- 以及
- 所述金属面层 (5) 的厚度在约 $2\ \mu\text{m}$ 的范围之内。

9、权利要求 2 或 3 中任何一项所述的零件, 其特征在于,

- 所述第一金属层 (3) 和所述金属面层 (5) 由不同的金属或金属合金组成。

10、权利要求 4 所述的零件, 其特征在于,

- 表面活性化合物或者采用被称作皂的偶极性天然化合物, 或者采用合成化合物如磺酸或氨基醇或多元醇。

11、权利要求 10 所述的零件, 其特征在于,

- 用作偶极性天然化合物的是硬脂酸盐、油酸盐、棕榈酸盐或月桂酸盐; 以及
- 作磺酸用的尤其是甲基苯磺酸或十二烷基磺酸。

12、权利要求 1 所述的零件, 其特征在于,

- 所述零件 (1) 为日用品。

13、零件上生产耐磨电镀层的方法, 其特征在于,

- a) 向不停搅拌着的第一种电镀液中加入纳米级颗粒 (4);
- b) 向所述第一种电镀液中加入能在纳米级颗粒 (4) 上集聚

的颗粒,该颗粒由以一种表面活性化合物为主要成分的材料组成;

c)向所述第一种电镀液中放入待镀零件(1);

d)进行电镀过程直至所述零件(1)上镀覆了以金属为主的第一层(3);以及

e)将零件(1)从所述电镀液中取出。

14、权利要求13所述的方法,其特征在于,

— 将所述零件(1)放入第二种电镀液中;

— 以至少另一个电镀过程,在零件(1)上镀覆完全覆盖第一金属层(3)的金属面层(5);以及

— 而后从第二种电镀液中取出镀有两层(3、5)的零件(1)。

15、权利要求14所述的方法,其特征在于,

— 在第一种和第二种电镀液中,多数情况下溶有相同金属,或者在这两种电镀液中至少有一种电镀液中溶有至少两种不同的金属。

16、权利要求13所述的方法,其特征在于,

— 作纳米级颗粒(4)的基料用的是单一化学物质,或者是至少两种化学物质的混合物。

17、权利要求16所述的方法,其特征在于,

— 一部分所述化学物质或者一部分所述混合物用结构较粗的材料制成。

- 18、权利要求 13 所述的方法，其特征在于，
- 向第一种镀液中加入 0.002 - 0.2%（重量）的纳米级颗粒 (4), 以及
 - 向第一种镀液中加入其量相应纳米级颗粒 (4)、以表面活性化合物为主要成分的所述物质。

说明书

镀有耐机械磨损电镀层的零件及其电镀方法

本发明涉及一种镀有耐机械磨损电镀层的零件，并涉及一种生产所述电镀层的方法。

镀有电镀层的零件和许许多多电镀方法已为人们所知。例如，由德国专利申请公开说明书 DE-23 58 309 已知一种这样的方法，其中细粒状颗粒在电镀液中保持悬浮状态。这些细粒状颗粒以机械方式嵌入电解产生的金属镀层中，并在继续的电解过程中，为所沉积的金属包裹。为使细粒状颗粒嵌入金属镀层中，需要比较大的机械方面的开支。

由《Oberflaeche (表面)》杂志 (1987 年，第 9 期，第 13 至 15 页) 刊载的 V. Sova 和 H. Bollhalder 所著论文“Erhoehung der Verschleissfestigkeit versilberte G leitkontakte durch D ispersions-beschichtungen (以复合镀层提高镀银滑动接点的耐磨性)”已知，银基材中嵌入异质金属颗粒，降低了所得电镀层的粘着磨损。这种异质金属颗粒可为氧化物、碳化物、硫化物或者异质金属，其颗粒度在 $0.5\ \mu\text{m}$ 和 $8\ \mu\text{m}$ 的范围之内。这种异质金属颗粒的体积含量在 1 % 和 5 % 范围之内。就银接点结构而言，这种复合镀改进了粘着磨损性能，但仅仅当对此种接点时常以惯用润滑剂润滑时，才能使用这种接点结构。

这种镀层的表面比较粗糙，这是因为，一方面，异质金属颗粒的尖棱突出于局部表面，另一方面，具有尖棱的异质金属颗粒在镀层中形成孔隙。该表面的凹处积存了每次所加的润滑剂，并随表面工作时粗糙部分发生的磨蚀而磨损，故须予以补加。

本发明如其在各独立权利要求中所表征的那样，实现了这样一个目的：提供一种镀有电镀层、较易制造的零件，在该零件中，镀层镀覆得当镀层作为接点结构的组成部分使用时，它本身不需要另行润滑，并阐述了制备这种电镀层的简单方法。

因本发明而获得的优点主要在于，这种镀层比机械上的要求具有更好的牢固性。这是经济方面的一个重要优点，这种镀层可用常规的电镀设施来镀制，而不需另外的机械开支。

本发明的进一步发展是各从属权利要求的主题。

下面详细阐述本发明，其进一步发展及因而所得的优点，将在下面借助仅举例说明一种实施方式的附图加以阐述。

附图中，

图 1 示出一个镀有本发明镀层的零件的部分截面图，

图 2 示出纳米级颗粒的截面图，

图 3 示出本发明方法的简化方框图，以及

图 4 示出本发明另一种方法的简化方框图。

附图中，相同作用的元部件以相同的标号标示。所有对直接理解本发明并非必需的元部件未予示出。

图 1 示出零件 1 特予简化的截面示意图，该零件镀覆了本发

明的镀层。零件 1 的外形可为圆筒形，但它也可具有镀覆了镀层的平整表面。零件 1 的基体材料 2 由一种金属或一种塑料组成。当基体材料 2 为塑料时，则在入电镀液之前先使待镀表面金属化，例如以化学沉积法镀覆一层金属层，或者在高真空条件下，蒸镀一层金属层。在基体材料 2 上，镀有第一金属层 3，该镀层中嵌有均匀分布的纳米级颗粒 4。这种纳米级颗粒 4 与减磨或减摩物质（材料）一起以化学 - 物理方式结合。所述减磨或减摩物质（材料）是一种主成分为表面活性化合物的物质。所述第一金属层 3 也可由多层相互重叠的各别层组成。对于某些特定的应用场合，该第一金属层 3 不再覆盖其它覆层。但在本发明中，该第一金属层 3 则被一层金属面层 5 完全覆盖。该镀层 5 具有光滑的表面 6。一般，该金属面层 5 的硬度比第一金属层 3 的硬度更大。

就固定的组件或较慢运动的镀银接点结构组件而言，结果表明，第一金属层 3 的厚度以在 $5\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ 的范围内为宜，而金属面层 5 的厚度则在约 $2\ \mu\text{m}$ 的范围内。在此情况下，金属面层 5 以镀覆硬银为宜，以使工作特性最佳化。

所述纳米级颗粒 4 可视镀层预定使用场合而定，采用进行过相应净化处理的不同材料，例如，碳化物如 SiC 、 WC 和 TiC ，氮化物如 AlN 和 Si_3N_4 ，硼化物如 TiB ，金属氧化物如 ZnO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 、 PdO 、 NiO 、 AgO 、 TeO 、 CuO 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SnO 、 V_2O_5 、 TiO_2

和 MgO 以及金属如 W 和 Ni。该纳米级颗粒 4 可用各该基本材料，以已知方法来制造。该纳米级颗粒 4 的粒度在约 5 nm 至 50 nm 的范围之内，而且在一般情况下，外形为球形。所述纳米级颗粒 4 不具尖棱。电镀液中，或者加入单种材料组成的纳米级颗粒，或者加入两种或多种材料的混合物组成的纳米级颗粒 4。为使纳米级颗粒 4 在电镀液中均匀分布，须对电镀液进行持续搅拌。

如果采用结构比上述纳米级颗粒 4 略粗的颗粒，则这种颗粒的化学-物理作用就会略为变差，这是因为这种颗粒上能集聚较少的表面活性化合物，完全可以想象各种宜于使用这样一种较粗结构的应用场合。特别也有可能的是，结构较粗的颗粒与纳米结构化的材料混合使用，以便专门适应某些预先确定的工作要求。

适于在纳米级颗粒 4 上集聚的表面活性化合物，可采用称为皂的偶极性天然化合物，例如硬脂酸盐、油酸盐、棕榈酸盐或月桂酸盐，但也可为合成化合物如磺酸，其中尤其是甲基苯磺酸或十二烷基磺酸，或者氨基醇、多元醇等等。这些化合物以化学物理方式集聚在纳米级颗粒 4 上，对这种集聚起作用的一般是范德瓦尔力。纳米级颗粒 4 完全或者部分为一种这样的减磨或减摩化合物包裹，或者为两种或更多种这样的减磨或减摩化合物包裹。

图 2 中，图解示出一个纳米级颗粒 4 及其由一种表面活

性化合物组成的外壳的剖面图。该纳米级颗粒 4 例如以 Al_2O_3 、 ZrO_2 或 TiO_2 为原料用任何一种已知方法来制造。在该纳米级颗粒 4 上直接集聚氧 O，而在氧 O 上集聚一种烃类化合物 R_1 。图中，在该烃类化合物 R_1 上例如集聚了氨基醇 (Aminoalcohol) $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ，如果所述纳米级颗粒 4 嵌于第一金属层 3 中，则所述氨基醇被视为对减磨或减摩起决定性作用的组分。但纳米级颗粒 4 上另外还直接集聚了羟基 OH，羟基上的氢被所积聚的氧 O 从电解液的水中取得。所述羟基 OH 的氢离子带正电荷，故而纳米级颗粒 4 总体带正电荷。如此带正电荷的纳米级颗粒 4 就象溶解的金属一样，在电镀液的电场中向阴极迁移，并在阴极上同所溶解金属一起在待镀零件上脱聚。以此方式不需另外的助剂就能使纳米级颗粒 4 非常均匀地分布在第一金属层 3 中，由所嵌入的纳米级颗粒 4 形成的壳层就产生均匀的润滑作用。

在正常大气条件下，即使以氮化物、硼化物、碳化物及金属为基本材料的非氧化物纳米级颗粒 4 也会蒙上一层极薄的氧化物层，正如上面关联到图 2 中纳米级颗粒 4 的叙述那样，在镀液中加入纳米级颗粒 4 后，该氧化物层能进行同样的化学物理表面反应。

许多这样的化合物早已在常规的电镀液中用作润湿剂，但它们作为减磨或减摩作用剂的另外有利的可用性至今尚未利用过。只有与允许以足以产生良好润滑的量用化学物理方

式集聚这些化合物、且其本身不存在又能抵销所产生的润滑作用的棱角的纳米级颗粒 4 结合,才能将磨损或摩擦减到合宜的程度。因此,第一金属层 3 可看作起自润滑作用的镀层。

这样的镀层可在接点结构中用作接点表面。可以想象,这种镀层有着许多特殊应用。镀覆过的零件 1 可在接点部件中作为固定或较慢运动的组件中同一个活动的、在该零件 1 上滑动或滚动的金属组件一起协同动作。举例来说,零件 1 可构成电源开关的稳定额定电流接点。而且作为在此固定接点上滑动的组件,可设有一个配设多个镀银指针或配设多个镀银螺旋接点的活动相对接点。一方面,电源开关中和配能装置中的接点转变因这种新式的镀银接点而得以改善;另一方面,举例来说,继电器中镀金接点部分也能更加耐久,或者同样寿命时,可镀设更薄的镀层,在这种接点件数巨大时,这可大大节省材料。

就镀银接点区域在金属外壳内充 SF_6 气体的气体隔离开关装置中的使用而言,可特别有利地使用主要为碳化物与金属、以已知方法净化过的纳米级颗粒 4。这种纳米级颗粒 4 的粒度约为 5 nm 至 15 nm。此种纳米级颗粒 4 不受通常情况下装在金属外壳中的气体隔离开关装置内作隔离剂兼灭(电)弧剂用的六氟化硫的分解产物作用,从而第一金属层 3 的润滑性能不因这种分解产物而降低。这种集聚在纳米级颗粒 4 上

的化合物,使接点的寿命特别长。这里所产生的磨料粉末由比较小的磨料颗粒组成,它不产生临界粒度的磨料颗粒,这种颗粒在装于金属外壳中的气体隔离高压装置中的电场中迁移,并且引起飞弧(火花放电)。

这种镀层也能适宜地用作滑动轴承或者机械上所要求的其它轴颈的表面。就轴颈而言,零件 1 构成固定的或慢速运动的组件,与活动的、在零件 1 上滑动或滚动的金属组件协同动作。

也有可能提供镀有本发明镀层的日用品,例如餐具、首饰(装饰品)、塑料时髦饰品(Modeschmuck)等等,以便改善其耐久性,或者节省镀层材料。就镀银餐具而言,如上所述,嵌有纳米级颗粒 4 的第一金属层 3 连同减磨集聚物,以及镀于其上的面层 5 是高光亮镀银层。此面层 5 会慢慢在磨破,在这些最常用的部位上显露出第一金属层 3。由于有了这些掺加的纳米级颗粒 4,第一金属层 3 才如此耐磨,以致餐具的继续磨损变得特别慢,而对餐具的光学印象只产生不明显的影晌。

零件 1 上制备耐磨电镀层的方法有着下列方法步骤:

- a)向不停搅拌着的第一种电镀液中加入纳米级颗粒,
- b)向所述第一种电镀液中加入能在纳米级颗粒上集聚、以一种表面活性化合物为主成分的材料颗粒,

c)向所述第一种电镀液中放入待镀零件 1,

d)进行电镀过程直至零件 1 上镀覆了第一层以金属为主的镀层,以及

e)从电镀液中取出零件 1。

所述零件 1 现在镀覆了第一金属层 3。该第一金属层 3 可为单层结构或者也可为由多层相同层组成的结构。原则上也可以使该第一金属层 3 由多层不同金属组成,但这些层都各掺杂了纳米级颗粒 4。如果该第一金属层 3 用于轴承,则一般不另外镀覆面层 5。纳米级颗粒 4 上所集聚、起润滑作用的化合物,其完整的作用一开始就得到保证。

如果举例来说,所镀覆的零件 1 用于接点结构,则第一金属层 3 镀以金属面层 5,而且上列工序之后接续下述工序:

f)将所镀覆零件 1 放入第二个电镀液中,

g)再进行至少一个电镀过程,直至零件 1 上镀覆了完全覆盖第一金属层的金属面层 5,而且

h)从第二个电镀液中取出镀有两层的零件 1。

在第一种电镀液和第二种电镀液中,多数情况下溶解了同种金属,但当特殊用途要求时,也可以在一个或两个电镀液中至少溶解两种不同的金属。如此,各金属层的硬度可用简单的方法来适应各种工作要求。

第一种电镀液中加入 0.002 - 0.20 % (重量)的纳米级颗

粒 4。事实表明,这样就可以使第一金属层 3 的组成最佳。以表面活性化合物为主成分的材料,以与纳米级颗粒 4 相适应的较小量加到在第一种电镀液中,此时要注意对这种材料进行连续掺加。如果纳米级颗粒 4 的量和这种材料的量不互相适应,则纳米级颗粒 4 常会形成不希望产生的团块,在电镀液中下沉,从而不能保证纳米级颗粒 4 在第一金属层中均匀分布。但若注意了所提及到的量,则电镀液的浓度就不会受到明显影响。

附图标示号对照表

1	零件
2	基体材料
3	第一层镀层
4	纳米级颗粒
5	面层
6	表面
0	氧
R_1	烃类化合物
$NH_2 \cdot R \cdot CH_2OH$	氨基醇
OH	羟基

说明书附图

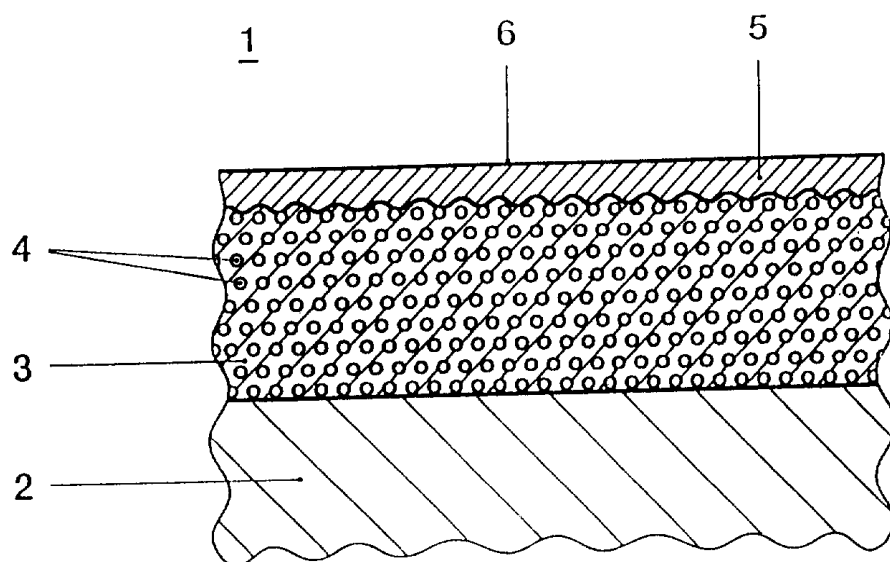


图 1

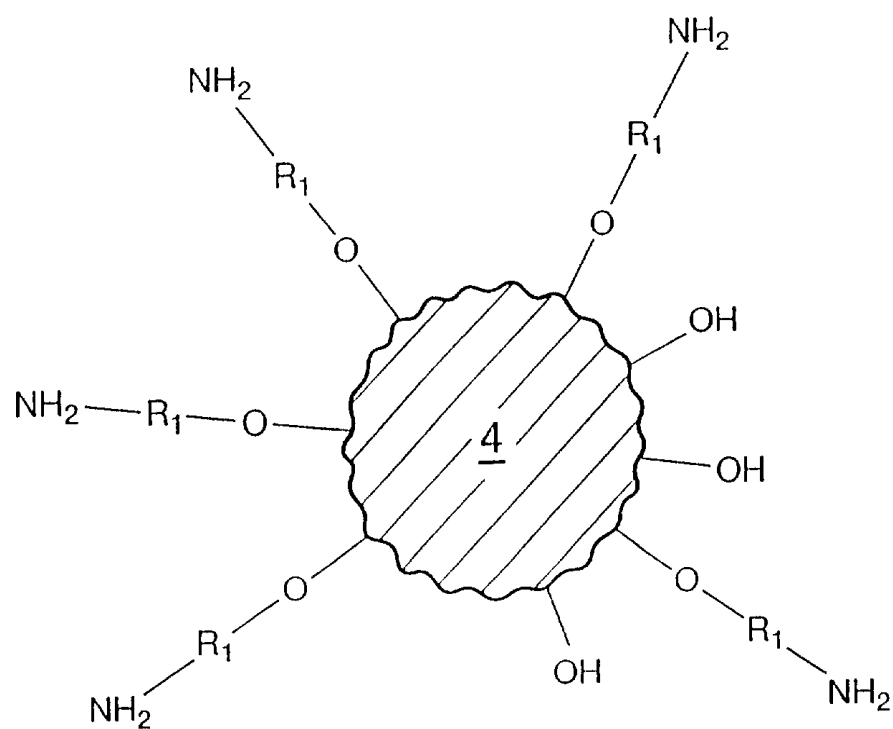


图 2

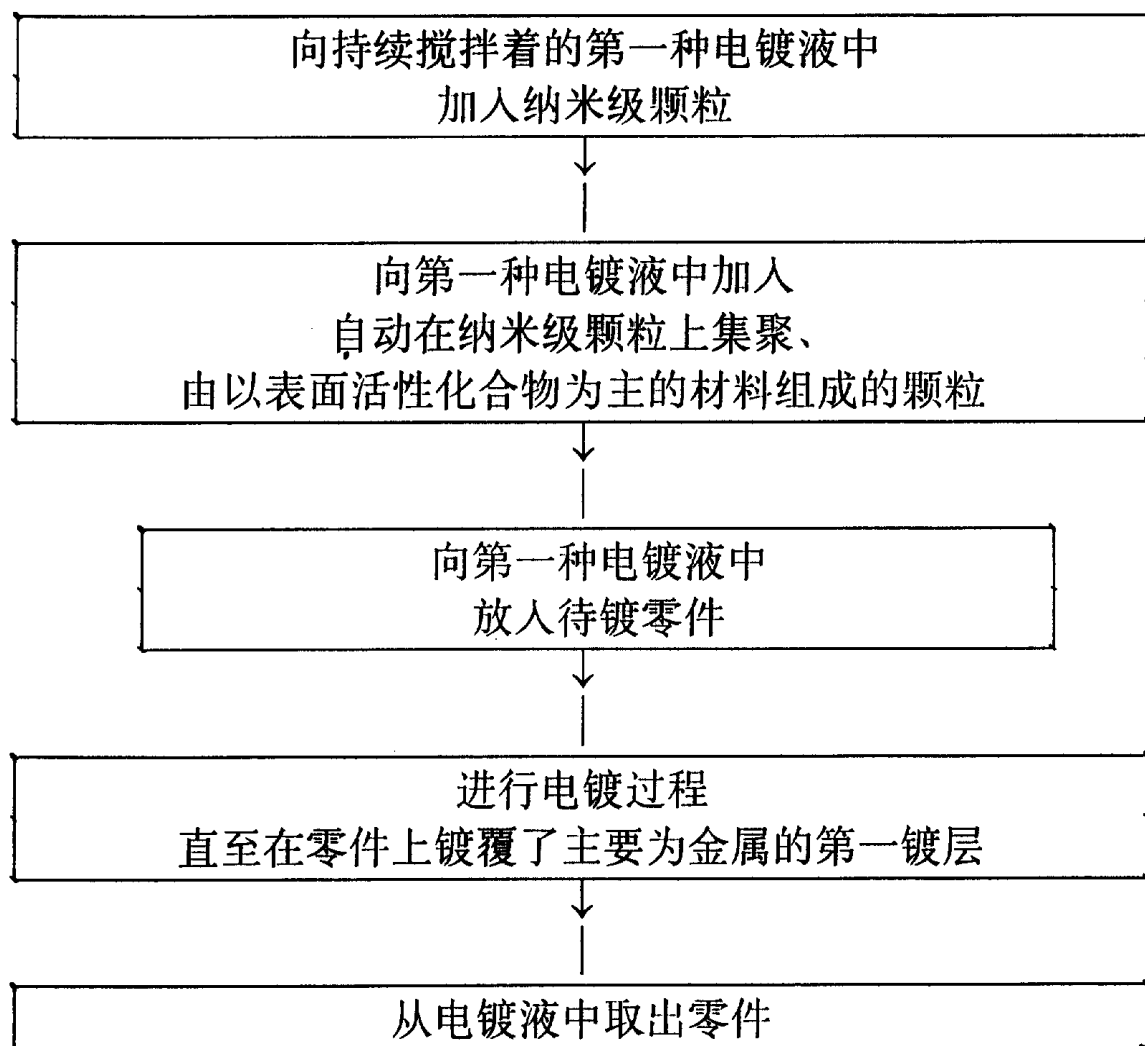


图 3

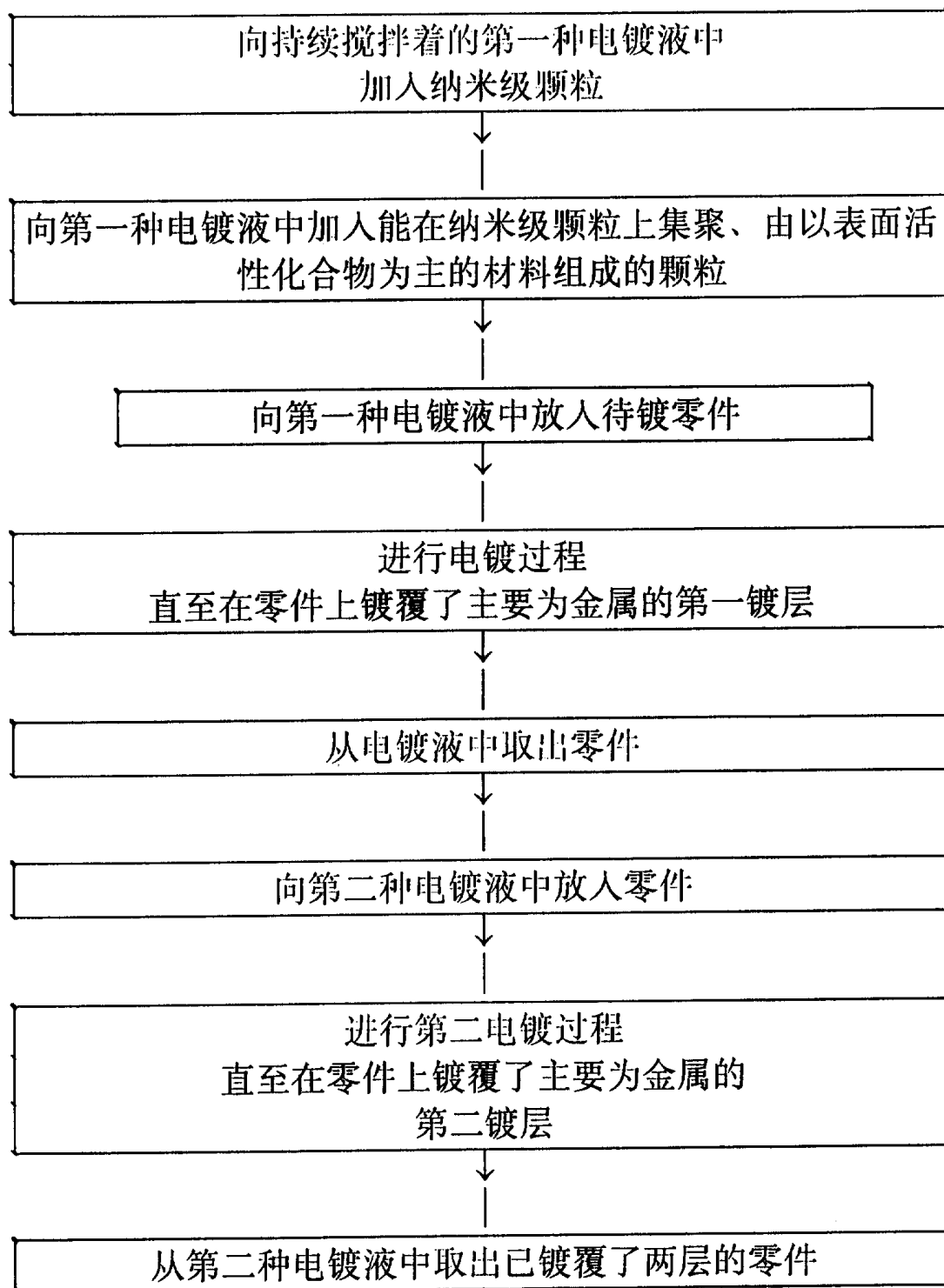


图 4