

技工系列工具书

樊新民 主编



表面处理工



实用技术手册

江苏科学技术出版社

BIAOMIANCHULIGONG SHIYONG JISHU SHOUCE

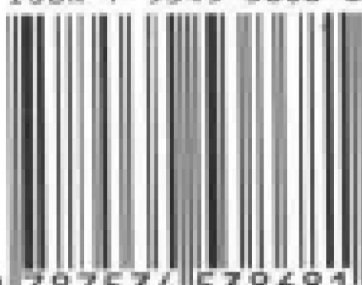
责任编辑 孙广能

封面设计 蒋冰清

技工系列工具书

- 焊工实用技术手册
- 模具工实用技术手册
- 车工实用技术手册
- 钳工实用技术手册
- 钣金工实用技术手册
- 油漆工实用技术手册
- 铸工实用技术手册
- 铣工实用技术手册
- 磨工实用技术手册
- 热处理工实用技术手册
- 电工实用技术手册
- 维修电工实用技术手册
- 汽车维修工实用技术手册
- 摩托车维修工实用技术手册
- 锅炉工实用技术手册
- 锻工实用技术手册
- 表面处理工实用技术手册
- 检验工实用技术手册

ISBN 7-5345-3868-8



9 787534 538681 >

ISBN 7-5345-3868-8

TH·90 定价:38.00元

技工系列工具书

表面处理工实用 技术手册

主 编 樊新民

江苏科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

表面处理工实用技术手册/樊新民主编. --南京:江苏科学技术出版社,2003.6

(技工系列工具书)

ISBN 7-5345-3868-8

I. 表... II. 樊... III. 金属表面处理-技术手册 IV. TG17-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 040004 号

技工系列工具书

表面处理工实用技术手册

主 编 樊新民

责任编辑 孙广能

出版发行 江苏科学技术出版社
(南京市湖南路 47 号,邮编:210009)

经 销 江苏省新华书店
照 排 南京紫藤制版印务中心
印 刷 人民日报社南京印务中心

开 本 850mm × 1168mm 1/32

印 张 22.125

插 页 4

字 数 520 000

版 次 2003 年 6 月第 1 版

印 次 2003 年 6 月第 1 次印刷

印 数 1—5 000 册

标准书号 ISBN 7-5345-3868-8/TH·90

定 价 38.00 元

图书如有印装质量问题,可随时向我社出版科调换

前 言

现代科学技术的发展,对工程材料不断提出多方面的性能要求,远非单一的材料所能满足。表面处理技术采用适当的表面处理方法,能够在各种金属和非金属零件表面制备具有特殊性能的镀覆层,赋予整体材料本身所不具备的特殊的机械、物理或化学性能,诸如高硬度、高疲劳强度、高耐磨、耐蚀性、抗高温氧化性及绝缘、导电、抗辐射等,从而显著提高制品与零件的耐蚀性、耐磨性和装饰性。

表面处理的主要用途可归纳为以下几个方面:

第一,提高制品或零件的耐蚀性能。例如钢铁制品或零件表面镀锌、镀铝等。

第二,提高制品或零件的耐磨性能。如用镀铬、镀镍提高金属的耐磨性,阳极氧化提高铝制品的耐磨性。

第三,提高制品的防护和装饰性能。例如钢铁制品表面镀铜、镀镍、镀铬,金属表面着色等。

第四,修复零件尺寸。例如轴、齿轮、花键等重要机械零件使用后磨损,可采用镀铁、镀铬等恢复尺寸。

第五,赋予某些制品或零件某种特殊的功能。如镀铜、镀银可以提高导电性能;镀镍-钴、镍-铁、镍-钴-磷合金提高导磁性能,镀锡可提高其耐硫酸、耐铬酸性能等。

表面处理广泛应用于机械、轻工、仪器仪表、电子、交通运输、航空、造船、化工、冶金、兵器等国民经济的各个部门,是量大面广的通用性技术。

多年的发展使表面处理的内涵不断扩大,新技术、新工艺以及与之相连的技术规范和工艺流程日益丰富,传统工艺和技术也不

断改进和创新。表面处理技术包括电镀、电刷镀、复合电镀、非金属电镀、化学镀、钢铁的氧化发蓝和磷化、铝合金阳极氧化、金属表面着色与染色、热浸镀、热喷涂、真空蒸镀、离子镀、溅射、化学气相沉积等。考虑到渗碳、渗氮、油漆涂装已在本丛书其他手册中介绍,本手册则未包涵这方面的内容。

表面处理工艺技术的发展始终和环境保护要求及其技术发展密切相关,各种表面处理技术对环境产生的污染和在环境保护方面应采取的技术措施等愈来愈受到工业生产部门的重视和国家严格规定的规章、规范的限制,这是近年来亟待改进和重视的内容,手册在这方面给予了充分的重视。

本手册是供具有高中以上文化程度,从事表面处理的生产第一线工人查阅和参考。既反映系统性、新颖性,又简明、实用。

实用性体现在手册尽量以简明的语言、方便的查阅方式,通俗易懂地介绍各类表面处理的实用技术。

新颖性体现在力求反映表面处理中的新技术和新工艺。对于传统工艺,注意收集国内外较新的配方。除了传统表面处理工艺,还安排了溅射、离子镀等新技术的内容。

手册的内容包括电镀、化学镀、特种电镀、化学转化膜、着色、热浸镀、热喷涂、溅射、离子镀、相关设备以及环保与污染控制等,较系统全面的介绍了表面处理各个方面的内容。

本手册由樊新民主编,徐天祥审定,第一、二、五、六、八、十一、十三、十五、十七章由樊新民编写,第三、四章由陈越伟、张军哲编写,第七章由刘爱民编写,第九、十章由沈桂娣编写,第十二章由徐越兰编写,第十四章由葛陵编写,第十六章由王建平编写。

手册编写中引用了大量的文献资料,书末所列参考文献未能悉数提及,在此一并表示感谢。限于编者学识水平,书中未能尽善之处,望读者指正。

编者

2003. 5

目 录

第一章 表面处理基础	1
第一节 金属的腐蚀与磨损	1
一、腐蚀的类型	1
二、电极电位	2
三、腐蚀防护方法	5
四、金属的磨损	6
第二节 表面处理技术与镀覆层的类型	7
一、表面处理技术的类型	7
二、镀覆层的类型及选择	10
第三节 溶液的浓度	17
一、质量浓度	17
二、百分浓度	17
三、体积比浓度	21
四、相对密度和波美度	21
五、物质的量浓度	22
六、溶液浓度换算	23
七、溶液中成分含量的计算	23
第二章 表面预处理	25
第一节 表面整平	25
一、机械方法	25
二、电抛光	31
三、化学抛光	37
第二节 除油	40
一、有机溶剂除油	40

二、化学除油	11
三、除油操作方法	47
第三节 除锈	46
一、除锈方法	46
二、化学除锈	46
三、除锈-除油联合处理	54
四、工序间防锈	54
第四节 活化	56
第三章 电镀单金属	57
第一节 镀镍	57
一、概述	57
二、普通镀镍	58
三、光亮镍	65
四、高硫镍	68
五、多层镍	69
六、氨基磺酸盐镀镍	71
七、其他类型的暗镍	72
八、黑镍	73
第二节 镀铬	74
一、电镀铬的特点	74
二、镀铬溶液类型及电镀工艺	77
三、防护装饰性镀铬	91
四、镀硬铬(耐磨铬)	95
五、黑铬	102
六、镀铬的常见故障及纠正方法	104
第三节 镀铜	106
一、镀铜层的性质及应用	106
二、硫酸盐镀铜	106
三、氟硼酸盐镀铜	110

四、焦磷酸盐镀铜	111
五、氰化物镀铜	113
六、铜镀层钝化处理	115
第四节 镀锌	116
一、镀锌层的特点及应用	116
二、碱性锌酸盐镀锌	116
三、铵盐镀锌	120
四、氰化物镀锌	123
五、硫酸盐镀锌	123
六、除氢处理	124
七、钝化处理	124
第五节 镀镉	129
一、镀镉层的性质及应用	129
二、羧酸络合物镀镉	130
三、硫酸盐镀镉	133
四、其他镀镉方法	136
五、后处理	136
第六节 镀锡	137
一、镀锡层的性质及应用	137
二、碱性镀锡	137
三、酸性镀锡	140
第七节 镀铅	146
一、镀铅层的性质及应用	146
二、氟硼酸盐镀铅	147
三、氨基磺酸盐镀铅	148
四、酒石酸盐镀铅	149
五、镀铅的常见故障及纠正方法	150
第八节 镀铁	150
一、镀铁层的性质及应用	150

二、镀铁工件前处理	151
三、氯化亚铁镀铁	152
四、硫酸亚铁镀铁	157
五、其他镀铁工艺规范	159
第九节 镀银	160
一、镀银层的性质及应用	160
二、氰化物镀银	160
三、硫代硫酸盐镀银	162
四、其他镀银工艺	164
五、镀前处理	165
六、镀后处理	167
第十节 镀金	170
一、镀金层的性质及应用	170
二、碱性氰化物镀金	171
三、酸性和中性镀金	172
四、亚硫酸盐镀金	172
五、金的回收	175
第十一节 镀其他单金属	176
一、镀铂	176
二、镀铈	178
三、镀钡	179
四、镀钨	180
五、镀铼	181
第四章 电镀合金	182
第一节 仿金镀层	182
一、镀层性质	182
二、氰化物仿金镀层	183
三、硫酸盐仿金镀层	187
四、焦磷酸盐电镀仿金镀层	189

五、仿金镀注意事项	190
六、后处理	190
七、仿金电镀的常见故障及纠正方法	192
第二节 镀铜锡合金	193
一、铜锡合金镀层的性质	193
二、高氰镀铜锡合金	195
三、低氰镀铜锡合金	200
四、无氰镀低锡青铜	202
第三节 镀铅锡合金	205
一、铅锡合金镀层性质及应用	205
二、氟硼酸盐镀铅锡合金	206
三、光亮镀铅锡合金	210
四、其他镀铅锡合金工艺	213
第四节 镀镍铁合金	214
一、镍铁合金镀层的特点	214
二、硫酸盐镀镍铁合金	215
三、其他镀镍铁合金工艺	218
四、镀镍铁合金常见故障及纠正方法	222
第五节 电镀其他合金	223
一、电镀锡镍合金	223
二、电镀锡锌合金	228
三、电镀锌镍合金	231
四、电镀锌铁合金	236
五、电镀镍磷合金	237
六、电镀镍钴合金	238
第五章 特殊基材上的电镀	241
第一节 难镀金属上的电镀	241
一、铝合金的电镀	241
二、不锈钢电镀	249

第二节	塑料电镀	251
一、	除油	251
二、	粗化	253
三、	中和处理	258
四、	敏化	258
五、	活化	259
六、	还原与解胶	262
七、	化学镀	262
八、	电镀	264
九、	ABS塑料电镀的工艺流程	265
第三节	锌合金压铸件电镀	267
一、	机械整平	267
二、	除油	268
三、	弱侵蚀	268
四、	中和	269
五、	预镀	269
六、	电镀	271
第六章	特种电镀	273
第一节	复合电镀	273
一、	复合电镀的特点	273
二、	耐磨复合镀层	275
三、	自润滑复合镀层	278
四、	防护装饰性复合镀层	280
五、	电接触功能复合镀层	281
六、	作为粘结底层的金属复合镀层	283
第二节	脉冲电镀	284
一、	脉冲电镀的特点	284
二、	脉冲镀金和银	286
三、	脉冲镀锌和镍	289

四、脉冲电镀合金	290
第三节 刷镀	293
一、刷镀的工艺参数与工艺步骤	293
二、刷镀预处理溶液	294
三、刷镀溶液	296
四、镀层结构设计	299
五、钢的刷镀工艺	301
第七章 阳极氧化膜	304
第一节 铝和铝合金的阳极氧化	304
一、铝及铝合金阳极氧化工艺方法的类型及工艺流程	304
二、阳极氧化前的预处理	305
三、硫酸阳极氧化	307
四、草酸阳极氧化	314
五、铬酸阳极氧化	317
六、磷酸阳极氧化	320
七、瓷质阳极氧化	321
八、硬质阳极氧化	324
九、铝及铝合金阳极氧化膜的封闭	329
十、挂具或夹具	334
第二节 其他金属的阳极氧化	335
一、铜及铜合金的阳极氧化	335
二、镁合金的阳极氧化	337
三、锌和镉的阳极氧化	340
四、钢的阳极氧化	341
第八章 化学转化膜	342
第一节 钢铁化学氧化	342
一、工艺特点	342
二、碱性化学氧化	342
三、常温氧化	347

四、无碱化学氧化	349
五、钢铁氧化处理常见故障及解决方法	450
第二节 有色金属的化学氧化	352
一、铝及其合金的化学氧化	352
二、铁合金的化学氧化	356
三、铜及铜合金的化学氧化	359
第三节 金属的磷化	361
一、磷化的基本原理与目的	361
二、钢铁件的磷化	364
三、有色金属的磷化	375
第四节 有色金属的铬酸盐转化膜	378
一、铬酸盐处理的目的	378
二、锌和镉的铬酸盐处理	379
三、镁合金的铬酸盐处理	381
四、铜和铜合金的铬酸盐处理	382
五、铝和铝合金的铬酸盐处理	383
六、其他金属的铬酸盐处理	383
第五节 钝化处理	384
一、铜及铜合金钝化处理	384
二、不锈钢的钝化	385
三、锌及锌合金钝化处理	386
四、银的钝化	387
第六节 草酸盐处理	387
第九章 化学镀	389
第一节 化学镀镍及其合金	390
一、化学镀镍	390
二、化学镀镍基合金	397
第二节 化学镀铜	404
一、工艺规范	404

二、工艺说明	406
第三节 化学镀银	407
一、工艺规范	108
二、镀液的配制	109
三、工艺说明	410
第四节 化学镀金	411
一、工艺规范	411
二、工艺说明	413
第五节 化学镀钴	414
一、化学镀钴	414
二、化学镀钴基合金	417
第六节 化学镀钯及其合金	420
一、工艺规范	420
二、工艺说明	421
第七节 化学镀锡及锡铅合金	422
一、工艺规范	422
二、工艺说明	423
第八节 化学复合镀	423
一、工艺规范	424
二、工艺要求	426
第九节 化学镀工艺	427
一、化学镀前处理	427
二、化学镀工艺流程	428
三、化学镀镀后处理	430
四、化学镀常见故障和排除方法	432
第十章 金属的着色和染色	433
第一节 铝及其合金着色和染色	433
一、阳极氧化膜着色和染色	434
二、铝及其合金表面直接着色	447

三、铂合金木纹着色	119
第二节 铜和铜合金的着色	151
一、铜着色工艺规范	151
二、铜合金着色	153
三、铜及其合金的电解着色	155
第三节 镍与镍合金的着色和染色	155
一、镍及其合金的着色	155
二、镍的染色	157
第四节 锌及其合金着色和染色	158
一、锌及其合金着色	158
二、锌镀层的染色	161
第五节 不锈钢着色	161
一、化学氧化着色法	161
二、电解着色法	163
三、固膜处理	161
四、工艺说明	164
第六节 镉、锡、铬、银、铍、钛的着色	165
一、镉的着色	165
二、锡的着色	166
三、铬的着色	167
四、银及银合金的着色	169
五、铍合金的着色	171
六、钛及其合金的着色	172
第十一章 热浸镀	173
第一节 热浸镀概述	173
一、热浸镀层的应用	173
二、热浸镀工艺	174
第二节 热镀锌	174
一、热镀锌工艺流程	174

二、影响镀锌层质量的因素	178
第三节 热镀铝	180
一、钢件热镀铝工艺	180
二、影响热镀铝镀层的因素	183
第十二章 热喷涂	185
第一节 概述	185
一、分类与特性	185
二、热喷涂的前处理与后处理	187
第二节 氧乙炔焰丝材喷涂	189
一、氧乙炔焰丝材喷涂特点	189
二、氧乙炔焰丝材喷涂用金属材料	190
三、氧乙炔焰丝材喷涂设备	195
四、氧乙炔焰丝材喷涂工艺	197
第三节 氧乙炔焰粉末喷涂	199
一、氧乙炔焰粉末喷涂特点	199
二、氧乙炔焰粉末喷涂设备	500
三、氧乙炔焰粉末喷涂用粉末材料	501
四、氧乙炔焰粉末喷涂工艺	504
第四节 等离子弧喷涂	505
一、等离子弧喷涂原理及特点	505
二、等离子弧喷涂设备	508
三、等离子弧粉末喷涂工艺参数	510
第十三章 气相沉积技术	512
第一节 概述	512
第二节 真空蒸镀	513
一、真空蒸镀的类型及特点	513
二、特殊蒸镀技术	517
三、真空蒸镀工艺及应用	518
第三节 溅射镀	519

一、溅射镀膜的类型及特点	519
二、溅射镀膜工艺与应用	522
第四节 离子镀	523
一、离子镀的类型及特点	523
二、离子镀膜工艺与应用	530
第五节 化学气相沉积	532
一、化学气相沉积原理	532
二、化学气相沉积的类型与特点	535
三、等离子化学气相沉积	536
四、制备耐磨耐蚀膜的化学反应	538
第十四章 镀层性能检测	540
第一节 镀层厚度	540
一、镀层厚度测量方法	540
二、金相显微镜法	542
三、磁性法	544
四、涡流法	545
五、电解法	546
六、化学溶解法	547
第二节 镀层硬度	554
一、测量方法	554
二、维氏显微硬度	554
三、努氏硬度	555
四、镀层硬度测定注意事项	555
第三节 镀层附着力	556
一、测试方法	556
二、摩擦法	557
三、切割试验	558
四、形变试验	558
五、剥离试验	560

六、加热试验法	560
七、塑料基体上电镀层附着力的定量测定	561
第四节 镀层的孔隙率	563
一、化学腐蚀法	563
二、电图像法	567
第五节 镀层耐蚀性	567
一、试验方法	567
二、户外暴露腐蚀试验	568
三、加速腐蚀试验	569
第十五章 表面处理用镀槽与挂具	578
第一节 镀槽	578
一、镀槽典型结构	578
二、镀槽材料	581
三、辅助装置	592
第二节 电镀挂具	592
一、挂具的形式	592
二、挂具材料	594
三、挂具的绝缘处理	596
第十六章 镀液性能测定与成分分析	597
第一节 镀液性能测定	597
第二节 镀前处理溶液分析	602
一、酸洗溶液分析	602
二、除油溶液分析	603
三、钢铁电抛光溶液分析	604
第三节 单金属电镀液分析	605
一、电镀镍溶液分析	606
二、镀铬溶液分析	608
三、酸性电镀铜溶液分析	610
四、氰化电镀铜溶液分析	611

五、酸性镀锌溶液分析	611
六、氨基络合物电镀镉溶液分析	616
七、碱性电镀锡溶液分析	619
八、酸性电镀锡溶液分析	622
九、氰化电镀银溶液分析	623
十、氰化电镀金溶液分析	621
第四节 合金镀液分析	625
一、铜锌合金(黄铜)镀液分析	625
二、铜锡合金镀液分析	627
三、铅锡合金镀液分析	629
四、锡镍合金镀液分析	632
第五节 氧化、磷化溶液分析	633
一、钢铁氧化溶液分析	633
二、磷化溶液分析	634
三、铝及铝合金硫酸阳极氧化溶液分析	637
第六节 化学镀溶液分析	638
一、化学镀铜溶液分析	638
二、化学镀镍溶液分析	641
第七节 标准溶液的配制与标定	642
一、 H_2SO_4 标准溶液	642
二、 HCl 标准溶液	643
三、 $NaOH$ 标准溶液	643
四、 $KMnO_4$ 标准溶液	644
五、 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液	644
六、 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 标准溶液	645
七、 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液	645
八、 I_2 标准溶液	646
九、 $AgNO_3$ 标准溶液	646
十、 KCN 标准溶液	647

十一、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液	617
十二、EDTA 标准溶液	618
第八节 指示剂及缓冲溶液的配制	618
第十七章 环保与污染控制	650
第一节 表面处理工艺对环境的影响	650
第二节 废水处理	654
一、含氰废水处理	654
二、含铬废水处理	657
三、镀镍废水处理	661
四、酸、碱废水的处理	662
第三节 废气净化	665
一、铬酸废气的净化	666
二、酸雾净化设备	668
三、氮氧化物的净化处理	669
四、其他含酸废气的净化	673
附 录	674
主要参考文献	685

第一章 表面处理基础

第一节 金属的腐蚀与磨损

一、腐蚀的类型

腐蚀是指金属与环境介质发生化学或电化学反应,使金属表面逐渐破坏的过程。按照腐蚀过程产生的机理,可把腐蚀分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。

(一) 化学腐蚀

化学腐蚀是金属表面的原子与环境介质中的分子或原子直接发生氧化还原反应所引起的腐蚀过程。化学腐蚀在非电解质溶液或干燥的气体中产生,金属的氧化和氧化剂的还原是同时发生的,电子直接从金属原子转移到接收体,腐蚀过程中没有电流产生。化学腐蚀的速度一般较慢,危害较小。

(二) 电化学腐蚀

电化学腐蚀是金属在电解质溶液中,由于发生电化学作用而产生的腐蚀,在腐蚀的过程中有电流产生。电化学腐蚀时金属的氧化与氧化剂的还原可在不同部位独立进行,其电子传递是间接的。

金属表面由于化学成分不均匀、表面应力状态不均匀、合金组织不同等使金属表面上各点具有不同的电极电位,在与电解质溶液接触时形成了腐蚀电池。电位较低的部位成为阳极,金属溶解变成金属离子进入溶液中,即阳极部分的金属失去电子受到腐蚀,而电位较高的部位为阴极,只起传递电子的作用,不受腐蚀。

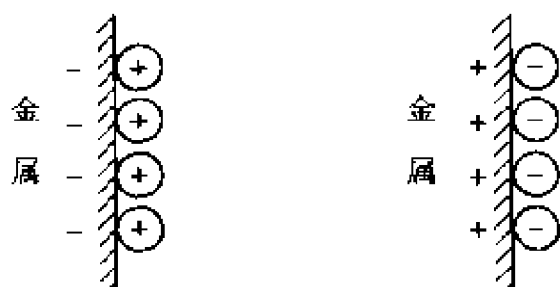
电化学腐蚀以腐蚀电池的形式进行,必须同时具备三个条件:
 ① 在不同金属或同种金属的不同部位之间存在电位差。电位差越大,腐蚀越强烈;② 有电解质存在,两极材料共处于相连通的电解质溶液中;③ 具有不同电极电位的两部分金属之间必须直接接触或有导体连接。

二、电极电位

(一) 双电层

当把一种金属浸入电解质溶液中时,金属表面的离子受到极性水分子的作用发生水化。如果水化产生的能量足以克服金属晶格中金属离子与电子之间的引力时,一些金属离子将脱离金属晶格,进入与金属表面相接触的溶液形成水化离子。而与这些离子保持电中性的电子,则留在金属表面。这样在金属表面有一定量的电子过剩,紧密地排列在金属表面上,而靠近金属表面的液层中排列着等量过剩的金属离子,见图 1.1-1a)。

如果金属离子的水化能不足以克服金属晶格中的离子与电子间的引力,则溶液中的金属离子可能被电极上的电子所吸引而进入晶格,使金属表面带正电荷,而金属表面附近的溶液中有负离子的过剩,带负电荷,见图 1.1-1b)。



a) 金属表面带负电

b) 金属表面带正电

图 1.1-1 双电层示意图

这种在金属与溶液界面上存在着的大小相等、电荷符号相反的电荷层称为双电层。许多活泼的金属如锌、镉、镁、铁等，浸入水中或酸、碱、盐的溶液时，形成前一种类型的双电层。一些不活泼的金属如铜、银等浸入它们的盐溶液中时，形成后一种类型的双电层。

(二) 电极电位

由于双电层的存在，在金属与溶液界面间产生了电位差，称为电极电位。金属和溶液之间的电位差的绝对值无法用实验测定，但其相对值可以用比较的方法准确确定。通常采用标准氢电极作为标准，规定它的相对电位值为零，其他电极的电位和标准氢电极比较而得。

测定电极电位时，将某金属浸入该金属的离子浓度等于 1 mol/L 的溶液中做成电极，该金属电极与标准氢电极组成用盐桥连接的原电池。标准氢电极作为负极，测得的原电池的电动势为该电极的电极电位，具体数值见表 1.1-1。

表 1.1-1 金属在 25°C 的标准电极电位 E^\ominus

金属电极反应	$E^\ominus(\text{SHE})^\ominus, \text{V}$	金属电极反应	$E^\ominus(\text{SHE})^\ominus, \text{V}$
$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}$	-3.405	$\text{Te} \rightleftharpoons \text{Te}^{2+} + 2\text{e}$	-0.510
$\text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + \text{e}$	2.925	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	0.440
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{e}$	-2.924	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$	-0.402
$\text{Cs} \rightleftharpoons \text{Cs}^+ + \text{e}$	-2.923	$\text{In} \rightleftharpoons \text{In}^{3+} + 3\text{e}$	-0.342
$\text{Ra} \rightleftharpoons \text{Ra}^{2+} + 2\text{e}$	-2.916	$\text{Tl} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{e}$	0.336
$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}$	-2.906	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 3\text{e}$	-0.283
$\text{Sr} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{e}$	-2.890	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$	-0.277
$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}$	2.866	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	-0.250
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}$	2.714	$\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}$	-0.200
$\text{La} \rightleftharpoons \text{La}^{3+} + 3\text{e}$	-2.522	$\text{Ge} \rightleftharpoons \text{Ge}^{4+} + 4\text{e}$	-0.150
$\text{Ce} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 3\text{e}$	-2.480	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$	-0.136

续表

金属电极反应	$E^\ominus(\text{SHE})^\ominus, \text{V}$	金属电极反应	$E^\ominus(\text{SHE})^\ominus, \text{V}$
$\text{Y} \rightleftharpoons \text{Y}^{3+} + 3\text{e}$	-2.372	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	-0.126
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$	-2.363	$\text{W} \rightleftharpoons \text{W}^{3+} + 3\text{e}$	0.110
$\text{Am} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3\text{e}$	2.320	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}$	-0.037
$\text{Sc} \rightleftharpoons \text{Sc}^{3+} + 3\text{e}$	-2.080	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$	+0.007
$\text{Pu} \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + 3\text{e}$	2.070	$\text{Ge} \rightleftharpoons \text{Ge}^{2+} + 2\text{e}$	+0.010
$\text{Th} \rightleftharpoons \text{Th}^{4+} + 4\text{e}$	1.900	$\text{Bi} \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3\text{e}$	+0.216
$\text{Np} \rightleftharpoons \text{Np}^{3+} + 3\text{e}$	-1.860	$\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + 3\text{e}$	-0.210
$\text{Be} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2\text{e}$	-1.847	$\text{Re} \rightleftharpoons \text{Re}^{6+} + 3\text{e}$	+0.300
$\text{U} \rightleftharpoons \text{U}^{3+} + 3\text{e}$	-1.800	$\text{As} \rightleftharpoons \text{As}^{3+} + 3\text{e}$	+0.500
$\text{Hf} \rightleftharpoons \text{Hf}^{4+} + 4\text{e}$	-1.700	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	+0.337
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$	-1.662	$\text{Tc} \rightleftharpoons \text{Tc}^{2+} + 2\text{e}$	-0.400
$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}$	-1.628	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3\text{e}$	+0.418
$\text{Zr} \rightleftharpoons \text{Zr}^{4+} + 4\text{e}$	-1.529	$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}$	+0.521
$\text{U} \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 4\text{e}$	-1.500	$\text{Rh} \rightleftharpoons \text{Rh}^{2+} + 2\text{e}$	+0.600
$\text{Np} \rightleftharpoons \text{Np}^{4+} + 4\text{e}$	-1.354	$\text{Tl} \rightleftharpoons \text{Tl}^{3+} + 3\text{e}$	-0.723
$\text{Pu} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 4\text{e}$	-1.280	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{4+} + 4\text{e}$	+0.784
$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + 3\text{e}$	-1.210	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^2 + \text{e}$	+0.789
$\text{V} \rightleftharpoons \text{V}^{2+} + 2\text{e}$	-1.186	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}$	+0.799
$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}$	1.180	$\text{Rh} \rightleftharpoons \text{Rh}^{3+} + 3\text{e}$	+0.800
$\text{Nb} \rightleftharpoons \text{Nb}^{3+} + 3\text{e}$	-1.100	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}$	+0.854
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + 2\text{e}$	-0.913	$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}$	+0.987
$\text{V} \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + 3\text{e}$	-0.876	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{Ir}^{3+} + 3\text{e}$	+1.000
$\text{Ta} \rightleftharpoons \text{Ta}^{5+} + 5\text{e}$	-0.810	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}$	-1.190
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	-0.763	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}$	+1.198
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$	-0.744	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{e}$	+1.691
$\text{Ga} \rightleftharpoons \text{Ga}^{3+} + 3\text{e}$	-0.529		

注：① SHE 是指对标准氢电极的电极电位。

阳极性防护层的电极电位在一定条件下比基体金属低,这类镀层既能隔离介质起机械保护作用,又有电化学保护作用。当防护层表面不完整或具有孔隙,形成腐蚀电池发生电化学腐蚀时,防护层金属成为腐蚀电池的阳极,防护层不断被腐蚀损耗而基体金属受到保护。钢铁零件上的镀锌层属于阳极性防护层。

阴极性防护层的电极电位在一定条件下比基体金属高。这类防护层只在没有孔隙,隔离介质作用时才有较好的防护作用。这类防护层要有足够的厚度或者用多层镀层。钢铁零件上的镀铜层、镀镍层属于阴极性防护层。

四、金属的磨损

磨损是指相对运动的物体,由于表面相互接触和相对摩擦,使表面物质不断损失,造成表面损伤的过程。按照磨损的机理,磨损分为黏着磨损、磨料磨损、接触疲劳(疲劳磨损)、腐蚀磨损、冲蚀磨损、微动磨损。

(一) 黏着磨损

接触表面相对运动时,由于接触点黏着和固态焊合作用形成黏着点,继续运动时,黏着点被剪断并转移到相对金属表面,然后脱落下来形成磨屑。这一过程往复进行使材料表面损伤的过程称为黏着磨损。

(二) 磨料磨损

当摩擦副一方表面存在坚硬的细微凸起,或在接触面之间存在着硬质粒子时产生的磨损。

(三) 接触疲劳

在交变接触压应力长期作用下,材料表面因疲劳损伤,导致表面局部区域产生小片或小块状剥落的现象称为接触疲劳。

续 表

工艺方法		涵 义	主要用途
热喷涂		利用燃烧火焰、电弧或等离子弧等将粉末状或丝状金属或非金属喷涂材料加热到熔融或部分熔融,以高动能使其雾化或熔滴并喷向经过预处理的工件表面,形成具有一定结合强度的镀覆层	① 耐蚀、耐磨 ② 减摩润滑 ③ 修复工件
物理气相沉积	真空蒸镀	在真空条件下,用适当的方式加热镀膜材料,使其蒸发汽化成原子或分子,在工件表面凝聚沉积成膜	① 防护装饰 ② 耐磨、减摩 ③ 电、磁、光特殊镀层
	溅射镀	在一定真空条件下,采用辉光放电技术使工作气体电离,气体离子在电场力作用下高速轰击阴极,使阴极材料被溅射下来,在工件表面成膜	
	离子镀	在真空条件下,利用各种气体放电技术,将蒸发的原子部分电离成离子,同时产生大量高能中性粒子,在工件表面沉积成膜	
化学气相沉积		在一定条件下,工作气体与基体表面相互作用,使工作气体中某些成分分解,在基体表面形成金属或化合物膜层	① 耐磨、抗蚀 ② 导电、绝缘
塑料粉末涂敷		将各种添加防老化剂、流平剂、增韧剂、固化剂、颜料、填料等的粉末塑料,通过一定的方法,牢固地涂敷在工件表面,主要起保护和装饰的作用。塑料粉末依靠熔融或静电引力等方式附着在被涂工件表面,然后依靠热熔融、流平、湿润和反应固化成膜。涂敷方法有喷涂、熔射、流化床浸渍、静电粉末喷涂、静电粉末云雾室、静电流化床浸渍、静电振荡法等	用于金属材料构件、零部件的防护和装饰
电火花涂敷		覆层材料如 WC、TiC 作为电极,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熔渗于工件表层,从而形成含电极材料的合金化涂层,提高工件表层的性能	适用于工模具和大型机械零件的局部处理,提高表面耐磨性、耐蚀性、热硬性和高温抗氧化性等,也用于修复受损工件

续表

工艺方法	涵义	主要用途
搪瓷涂敷	搪瓷涂料通常是精制玻璃料分散在水中的悬浮液,也可以是干粉。涂敷方法有浸涂、淋涂、电沉积、喷涂、静电喷涂等。该涂层为无机物成分,并融结于基体	用于钢板、铸铁或铝制品的玻璃涂层,可起良好的防护和装饰作用
陶瓷涂敷	陶瓷涂层是由氧化物、碳化物、硅化物、硼化物、氮化物、金属陶瓷或其他无机物组成的高温涂层,主要涂敷方法有刷涂、浸涂、喷涂、电泳涂和各种热喷涂等	用于金属表面,主要在室温和高温起耐蚀、耐磨等作用,有的陶瓷涂层有光、电、生物等功能。能用于磨损件的修复
片状锌基铬盐涂敷	<p>这是一种特殊的涂装技术,通常称为达克罗(Dacromet),又称迪克罗、镀锌膜、达克曼、达克锈等。主要涂敷方法为浸涂,也可用喷涂、刷涂等</p> <p>金属零部件经清洗、喷砂等表面预处理后进行涂敷,再加热固化。涂料(浆料)由一定比例的鳞片状锌粉(主要为细小的锌片,通常还有小部分的铝片)、铬盐、硼酸及少量有机溶剂等组成。加热固化时,水和有机溶剂挥发逸出,部分六价铬化合物转变为三价铬化合物。加热固化后形成一种无机涂层。该涂层为多层锌片交替排列,锌片与锌片及铝片之间为起粘结和防护作用的铬盐及硼酸盐。涂层致密,与基体结合良好,耐腐蚀性比电镀锌高7~10倍,盐雾试验达1000h以上,耐SO₂的性能亦较好。该涂层无氢脆性,适用于防氢脆的高强度受力件。耐热温度可达300℃。在生产过程中,清洗、喷砂、涂敷、固化均采用封闭作业,挥发的物质几乎全部是水汽,环境污染降到很低的程度,相对于电镀及大多数涂敷技术来说,是一种无公害的“清洁生产技术”,值得大力推广</p>	可广泛用于汽车、摩托车、家用电器、电力、化工、铁路、公路、桥梁、隧道、舰船、建筑、军事工业等领域中各种金属零部件的涂敷

二、镀覆层的类型及选择

表面处理的应用十分广泛,遍及各行各业,制备的镀覆层类型

有防护性：用于大气及其他环境下防止基体金属腐蚀；防护装饰性：具有耐腐蚀性能和装饰作用；耐磨性：用于提高工件滑动接触面上耐磨性；减摩性：减少工件表面滑动摩擦；修复性：用于已被磨损的工件表面局部或整体加厚修复；功能性：使表面具有导电、导磁、绝缘、反光、防反光等特殊功能。表 1.2-2~表 1.2-5 给出了主要镀层的类型及应用。表 1.2-6 给出了热喷涂、电镀和气相沉积技术制备的镀覆层类型。钢铁、铝和铜表面适用于不同目的的镀层的选择见表 1.2-7。

表 1.2-2 防护性镀覆层

类型	主要特性
锌层	<p>锌层对钢铁防护性能强,在干燥大气中是很稳定的,在潮湿大气中容易腐蚀,生成白色的碱式碳酸盐和氧化物。锌层经过铬酸盐处理,能提高光泽、改善外观并大大提高锌层的耐蚀能力</p> <p>锌层对钢铁基体有产生氢脆的倾向,电镀锌层需进行除氢处理</p>
镉层	<p>镉层在潮湿大气或海洋性大气中的防护性能比锌层好,但在一般大气中,尤其是工业大气中镉的防护性能明显低于锌层。镉层质软,可塑性比锌层好,润滑性能也好,比锌层容易钎焊。镀镉层对钢铁基体产生氢脆的倾向性较小</p> <p>镉的价格较贵,对人体的毒害较大,严重污染环境,是工业上严格控制使用的有害元素之一。目前多用锌层或锌合金镀层来取代镉层</p>
锡层	<p>锡相对钢铁是阴极性防护层,只有当锡层有足够的厚度和无孔隙时才能有效地保护基体,在抗蚀性要求较高的条件下,应采用铜层作为底层。锡质地柔软,具有较高的延展性和焊接性。锡能耐许多有机酸腐蚀,而且腐蚀产物无毒无害,常用于食品工业</p>
锡锌合金镀层	<p>防护性能很好,介于锌与镉之间,价格较镉低,钎焊性比镉好,是较理想的代镉镀层</p>
钢铁件氧化膜	<p>钢铁件的氧化膜不影响零件的精度。膜层硬度低,不耐磨,经氧化处理以后再经肥皂液或浸油处理有较好的耐蚀能力和润滑能力。膜层呈光亮的黑色,常用于弹簧、细钢丝和薄片零件、标准件等的防护</p>

续表

类型	主要特性
钢铁磷化膜	磷化膜与基体结合较好,但机械强度低。磷化膜具有多孔结构,有很好的吸附能力,磷化后进行重铬酸盐填充处理或浸油、浸油漆都能大大提高其耐蚀性。磷化膜可以单独作为防护层,也可做油漆的底层
铝及其合金阳极氧化膜	铝及其合金阳极氧化膜有较高的化学稳定性,是铝及其合金的主要防护层,防护能力取决于膜层的厚度、孔隙率以及基体的合金成分,纯铝的氧化膜耐蚀能力优于合金氧化膜。氧化膜为多孔结构,有很好的吸附能力,氧化后进行重铬酸盐填充处理,或用作油漆底层都具有很高的耐蚀性

表 1.2-3 防护-装饰性镀覆层

类型	主要特性
铜-镍-铬镀层	<p>镀铬层反光性很好,呈微带蓝色的银白色光泽,在大气中能长期保持其光泽。但铬层相对于钢铁是阴极性镀层,作为防护-装饰性镀层时均采用中间层,以提高耐蚀能力</p> <p>铜-镍中间层,构成铜-镍-铬复合镀层。铜层结晶细密,质地柔软,可获得光亮的镀层。镍层有较高的硬度和化学稳定性,在常温下能抵抗海水、大气和碱介质的腐蚀,为进一步提高抗蚀性,可采用双层、三层镍作为中间层</p> <p>铜-镍铁合金中间层,构成铜-镍铁合金-铬复合镀层。镍铁合金镀层色泽比亮镍层白,结晶细密,韧性良好,整平性能好,硬度比纯镍层高,抗蚀性也很好,镀取光亮镍铁合金以后直接可以进行镀铬</p>
镀黑铬	黑铬镀层有均匀的乌黑光泽,主要作为降低反光性能的防护-装饰性镀层,镀层的硬度和耐蚀性都低于普通铬层,经过浸油或涂无色清漆可提高其抗蚀能力
铜锌合金	含铜量为 60%~70%,含锌 30%~40%,具有较好的耐蚀能力,又有金黄色的外观,常称之为仿金镀层。用于日用五金及高级装饰
高锡青铜	含锡量为 10%~50%的铜锡合金,外观呈银白色,抛光后有良好的反光性能,在大气中不易失去光泽,在弱酸、弱碱和有机酸中比较稳定。硬度介于镍和铬之间,镀层较脆,有良好的导电性和钎焊性。可以用来代替银、铬镀层,常作为反光镜、仪器仪表、日用五金、乐器的防护-装饰性镀层
金和金合金镀层	金镀层及含金量为 75%~80%的金银、金镍、金铜等镀层,金色美观、持久,抗变色能力好,耐蚀能力强,主要用于首饰、美术工艺品的装饰

表 1.2-4 耐磨性镀覆层

类 型	主 要 特 性
硬铬镀层	硬铬镀层的硬度高,耐磨性好,能提高工具、模具、量具、刃具以及其他工具的硬度和耐磨性,也可用于磨损零件的尺寸修复。但镀硬铬后渗氢严重,镀后应进行除氢处理
松孔镀铬	松孔镀铬层具有一定疏密程度和深度的网状裂纹。沟纹中能很好地贮存润滑油,改善工作面润滑性,降低摩擦系数,提高耐磨能力。主要用于耐热、抗蚀、耐磨及承受重负荷的机械在摩擦状态下工作的零件
化学镀镍-磷	化学镀镍-磷层的含磷量在 5%~15%之间,镀层结晶细密,外观光亮,孔隙少,硬度略低于硬铬层。在 400℃ 下热处理 1h 以后,可以显著提高镀层硬度。化学镀镍沉积速度慢,对于复杂零件能获得较均匀的镀层,镀层耐蚀性能和耐磨性能很好
镀铱层	镀铱层呈银白色并有光泽,镀层硬度高,耐磨性能好,接触电阻小。在大气中对硫化物及二氧化碳,在室温下对酸、碱均有较高的化学稳定性。但镀层的内应力和脆性较大。用作电器和电子工业中比较重要的触头和印刷线路板上插接件的耐磨镀层
银铈合金镀层	又称硬银,硬度高,耐磨性能好,可焊性也好。镀层中含铈量约 5%左右,可使接触电阻略有增大,但不影响电性能。硬银常用于无线电、电子工业中的元件上
铝及其合金的硬质阳极化	硬质阳极氧化膜层硬度很高,耐磨性很好,可用作铝制零件的耐磨层

表 1.2-5 导电性、钎焊性镀覆层

类 型	主 要 特 性
镀银层	镀银层具有良好的导热性和导电性,接触电阻小,焊接性能好,易于抛光,有极强的反光能力,但镀层较软,耐磨性差,在大气中易受硫化物作用而变暗,使接触电阻增大。广泛应用于电气电子工业、通讯设备、仪器仪表工业等作为导电层
镀金层	金具有很好的化学稳定性,耐蚀能力强,导电性能好,接触电阻小,容易焊接,能耐高温。可用作仪器仪表、印刷电路板、集成电路、管壳、电接点等处的镀层。工业上应用成本较高

续表

类型	主要特性
镀钌、镀铱层	镀钌和镀铱层均是贵金属电镀。镀钌层在高温、高湿或硫化氢含量较高的空气中性能稳定,硬度较高,耐磨性好,可以焊接,接触电阻小,且不易氧化。用于精密电器、电子、光学仪器上要求降低接触电阻的零件

表 1.2-6 热喷涂、电镀和气相沉积技术制备的镀覆层类型

制备方法 镀覆层类型	热 喷 涂	电 镀	气相沉积技术
耐磨损	低合金钢、马氏体不锈钢、铁基合金、自熔性合金、镍铬合金、陶瓷	镍、钴、铬	铬、陶瓷、金刚石
耐腐蚀	锌、铝、锌铝合金、不锈钢、镍及其合金、铜及其合金、自熔性合金、陶瓷、塑料	镍-铬(铜)复合涂层、铈、锡、铅、镉、铂、金	铝、镍、铬、铜、金、钛、钨、陶瓷
耐热	耐热钢、不锈钢、耐热合金、自熔性合金、陶瓷	镍、钴、钨、金	钨、镍、铬、铜、金、钛、钨、陶瓷
装饰性	铜合金、锡、镉、铝、铅、不锈钢、陶瓷、塑料	铜和金、镍、钴、金、银、钯	铝、金、银、玻璃、塑料、陶瓷
功能性	铜、铅、陶瓷、塑料	铜、金、银、钯、锡、钢	陶瓷、金、银、铜、铬及其合金、金、铜、钼、锌、硫化镉、硒化镉

表 1.2-7 镀层的选择

目 的		镀 覆 层
钢	常温大气中防腐蚀	镀锌、镀镉、双层镀镍、镀乳白铬、喷锌、离子镀铝、无机盐中温铝涂层
	500℃以下的热大气中防腐蚀	镀镍、镀黄铜、镀乳白铬、镍铜扩散镀层、无机盐中温铝涂层
	油中防腐蚀	氧化(发蓝)
	60℃以上水中防腐蚀	镀铜
	海水和海雾中防腐蚀	镀铜、镀锌镍合金
	低氢脆防腐蚀	镀铜钛、松孔镀铜
	防护装饰	复合镀层铜镍铬、青铜铬;镍铬、铜镍
	油漆底层	磷化
	耐 磨	镀硬铬、松孔镀铬、化学镀镍
	减少摩擦	镀硬铬、镀铅锡合金、镀铅铜合金、镀银
	导 电	镀铜、镀银、镀金
	绝 缘	磷 化
	便于橡胶粘结	镀黄铜
	反射热	镀 金
	防粘结	镀铜、镀银、磷化
铝及铝合金	便于钎焊	镀铜、镀锡、镀镍、镀银、镀铅锡合金
	防腐蚀(大气条件)	硫酸阳极氧化膜层并封闭
	油漆底层	化学氧化、铬酸阳极氧化膜层或硫酸阳极氧化膜层
	染 色	硫酸阳极氧化后着色
	装 饰	瓷质阳极氧化膜层、缎面阳极氧化膜层或沙面阳极氧化膜层
	保持较高的抗疲劳性能	铬酸阳极氧化膜层、化学氧化或硫酸、硼酸复合阳极氧化膜层
	耐 磨	硬质阳极氧化膜层、镀硬铬层或化学镀镍层
绝 缘	草酸阳极氧化或硬质阳极氧化膜层	

第三节 溶液的浓度

一、质量浓度

物质 B 的质量浓度是 1 L 溶液中所含物质 B 的量。即

$$\rho_B = m_B/V$$

式中 ρ_B ——物质 B 的质量浓度(g/L);
 m_B ——溶质的质量(g);
 V ——溶液的体积(L)。

如 $\rho_B = 20$ g/L 的氢氧化钠溶液,指 1 L 氢氧化钠溶液中含氢氧化钠 20 g。

二、百分浓度

(一) 质量分数与质量百分浓度

1. 定义

$$\text{物质 B 的质量分数}(w_B) = \frac{\text{物质 B 的质量}(m_B)}{\text{溶液的质量}(m)}$$

物质 B 的质量分数(w_B)无量纲,常以%表示,如 $w(\text{KNO}_3) = 10\%$ 表示 100 g 该溶液中含 KNO_3 10 g。

质量百分浓度用溶质质量占溶液总质量的百分比表示浓度,即 100 g 溶液中所含溶质的克数。

$$\text{质量百分浓度}(m/m\%) = \frac{\text{溶质的质量}(m_1)}{\text{溶液的质量}(m)} \times 100\%$$

质量百分浓度符号为 $m/m\%$ 或 A_m 。物质 B 的质量分数 w_B 与质量百分浓度 A_m 具有相同的含义。市售液体试剂一般都以质

量百分浓度表示。例如，市售硫酸标签上标明 96%，表示此硫酸溶液 100 g 含 H_2SO_4 96 g 和水 4 g。

2. 溶质为固体物质的溶液配制方法

如欲配 15% NaCl 溶液 500 g，则需要溶质的克数 $m_1 = 500 \times 15\% = 75$ g，需要溶剂的克数 $m_2 = 500 - 75 = 425$ g。称取 75 g NaCl，加 425 g 水，混匀即成。

在计算浓度时，若物质含有结晶水，需扣除结晶水。例如 30 g 结晶硫酸铜溶于 400 g 水中，溶液的总重量为 $400 + 30 = 430$ g。结晶硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的分子量为 250， CuSO_4 的分子量为 160，30 g 结晶硫酸铜中含有无水硫酸铜的质量应为 $30 \times 160/250 = 19.2$ g，则溶液的百分浓度为 $(19.2/430) \times 100\% = 4.5\%$ 。

3. 溶质为浓溶液的溶液配制方法

浓溶液取用量以量取体积较为方便，故通常须查酸、碱溶液浓度与密度关系表，用查得的密度计算出体积，然后进行配制。表 1.3-1 列出了常用酸、碱试剂的密度与浓度。

表 1.3-1 常用酸、碱试剂的密度与浓度

试剂名称	化学式	分子量	相对密度 (g/mL)	质量百分浓度 (%)	物质的量浓度 (mol/L)
浓硫酸	H_2SO_4	98.08	1.84	96	18
浓盐酸	HCl	36.46	1.19	37	12
浓硝酸	HNO_3	63.01	1.42	70	16
浓磷酸	H_3PO_4	98.00	1.69	85	15
冰乙酸	CH_3COOH	60.05	1.05	99	17
高氯酸	HClO_4	100.46	1.67	70	12
浓氢氧化钠	NaOH	40.00	1.43	40	14
浓氨水	NH_3	17.03	0.90	28	15

注：物质的量浓度(c_B)以化学式为基本单元。

计算的依据是溶质的总量在稀释前后不变。

$$d_0 V_0 (P_0\%) = dV (P\%)$$

$$V_0 = \frac{dV(P\%)}{d_0(P_0\%)}$$

式中 V_0 —— 浓溶液的体积(mL);
 d_0 —— 浓溶液的密度(g/mL);
 $P_0\%$ —— 浓溶液的质量百分浓度;
 V —— 欲配溶液体积(mL);
 d —— 欲配溶液密度(g/mL);
 $P\%$ —— 欲配溶液的质量百分浓度。

如欲配 30% H_2SO_4 溶液($d=1.22$)500 mL, 由表查出市售硫酸 $d_0=1.84$, 质量百分浓度 $P_0\%=96\%$ 。则:

$$V_0 = \frac{dV(P\%)}{d_0(P_0\%)} = \frac{1.22 \times 500 \times 30\%}{1.84 \times 96\%} = 103.6 \text{ mL}$$

配制时量取市售硫酸 103.6 mL, 在不断搅拌下慢慢倒入适量水中, 冷却后用水稀释至 500 mL, 混匀即可(切不可将水往浓硫酸中倒)。

(二) 体积分数与体积百分浓度

物质 B 的体积分数(φ_B)用于表示溶质为液体的溶液浓度。

$$\text{物质 B 的体积分数}(\varphi_B) = \frac{\text{物质 B 的体积}(V_1)}{\text{溶液的体积}(V)}$$

物质 B 的体积分数(φ_B)无量纲, 常以%表示浓度值, 如 $\varphi(HCl)=5\%$ 表示 100 mL 溶液中含有 5 mL 浓 HCl。

$$\text{体积百分浓度}(V/V\%) = \frac{\text{溶质的体积}(V_0)}{\text{溶液的体积}(V)} \times 100\%$$

体积百分浓度的符号常用 $V/V\%$ 或 A_v 表示。物质 B 的体积分数(φ_B)与体积百分浓度($V/V\%$)的含义相同。若以市售试剂原液配制体积百分浓度($V/V\%$)溶液, 其溶质的毫升数常以市售试

剂原液的毫升数代之。如 3% (V/V%) H_2O_2 溶液, 表示 100 mL 溶液中含有 3 mL 市售 H_2O_2 。如要配 2% (V/V%) HNO_3 溶液 500 mL, $V_0 = 500 \times 2\% = 10$ mL, 即量取市售 HNO_3 10 mL, 加水稀释至 500 mL, 混匀, 即成为 2% (V/V%) HNO_3 溶液。

(三) 质量体积百分浓度

以 100 mL 溶液中所含固体溶质的克数表示的浓度。即:

$$\text{质量体积百分浓度}(m/V\%) = \frac{\text{固体溶质的质量}(m)}{\text{溶液的毫升数}(V)} \times 100\%$$

例如, 10% NH_4Cl 溶液表示 100 mL 溶液中含 NH_4Cl 10 g。配制时称取固体 NH_4Cl 10 g, 溶于少量水中, 然后用水稀释至 100 mL, 混匀即成 10% NH_4Cl 溶液。

若溶质是浓溶液时, 质量体积百分浓溶液可按下式计算后再配制。

$$d_0 V_0 (P_0\%) = V (P\%)$$

$$V_0 = \frac{V (P\%)}{d_0 (P_0\%)}$$

式中 V_0 ——浓溶液的体积(mL);

d_0 ——浓溶液的密度(g/mL);

$P_0\%$ ——浓溶液的质量百分浓度;

V ——欲配溶液体积(mL);

$P\%$ ——欲配溶液的质量体积百分浓度。

如欲配 5% ($m/V\%$) HCl 溶液 500 mL, 市售 HCl 的 $d_0 = 1.19$, 含量为 37% ($m/m\%$)。则

$$V_0 = \frac{V (P\%)}{d_0 (P_0\%)} = \frac{500 \times 5\%}{1.19 \times 37\%} = 56.8 \text{ mL}$$

配制时, 量取浓盐酸(市售) 56.8 mL, 加水稀释至 500 mL, 混合均匀, 即成 5% ($m/V\%$) 盐酸溶液。

三、体积比浓度

用两种液体配制的溶液,有时用两种液体的体积比表示溶液的浓度。体积比浓度是指 A 体积液体溶质和 B 体积溶剂相混的体积比,常以 A : B 表示。如 1 : 3 的盐酸溶液,指溶液由 1 体积的盐酸和 3 体积的水配制而成。体积比浓度一般是溶质体积写在前面,溶剂体积写在后面。

四、相对密度和波美度

在工厂生产控制中常用相对密度(d)或波美度($^{\circ}\text{Be}'$)表示溶液的浓度。

相对密度是指在一定温度下,一定体积溶液的质量和 4°C 时同体积纯水质量的比值,没有单位,过去习惯称它为比重。溶液的相对密度是随溶液的质量百分浓度而变化的。对一个未知浓度的溶液,若测出其相对密度后,便可从有关手册上查出它的质量百分浓度。通常溶液的相对密度值在 1~2 之间,差值较小。用密度计测量,读数差值小时误差较大。为了克服这一缺点,生产上常用波美密度计。用波美密度计测得的溶液的相对密度单位为波美度。波美密度计有重表和轻表两种。重表用来测定比水重的液体如硫酸、盐酸,其度数愈大,相对密度愈大。轻表用来测定比水轻的液体如白酒,其度数愈大,相对密度越小。

波美度和相对密度之间的关系式为:

$$(1) d = \frac{144.3}{144.3 - (^{\circ}\text{Be}')} \quad (\text{适用于比水重的液体})$$

$$(2) d = \frac{144.3}{144.3 + (^{\circ}\text{Be}')} \quad (\text{适用于比水轻的液体})$$

式中 d ——相对密度;
 $^{\circ}\text{Be}'$ ——波美密度。

五、物质的量浓度

(一) 定义

物质的量浓度是指单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量 (mol), SI 单位为 mol/m^3 及其倍数。物质的量浓度常用单位是 mol/L , 表示 1 L 溶液中所含溶质 B 的物质的量 (mol), 过去称之为摩尔浓度。

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

式中 c_B —— 物质的量浓度 (mol/L);
 n_B —— 物质 B 的物质的量 (mol);
 V —— 溶液的体积 (L)。

在涉及物质的量 n_B 时, 必须用元素符号或化学式指明基本单元。例如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol}/\text{L}$ 的 H_2SO_4 溶液, 表示 1 L 溶液中含 1 mol 的 H_2SO_4 , 即 98.08 g。 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 1 \text{ mol}/\text{L}$ 的 H_2SO_4 溶液, 表示 1 L 溶液中含 1 mol 的 $\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$, 即 49.04 g。

(二) 计算

物质 B 的质量 m 、摩尔质量 M_B 与物质的量 n_B 和溶液体积 V 之间的关系为:

$$\begin{aligned} m &= n_B M_B \\ &= c_B V M_B (V \text{ 单位为 L 时}) \\ &= c_B V \times \frac{M_B}{1000} (V \text{ 单位为 mL 时}) \end{aligned}$$

配制 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.5 \text{ mol}/\text{L}$ 溶液 500 mL 时, Na_2CO_3 的 $M_B = 106$, 则所需 Na_2CO_3 的量为

$$m = c_B V \times \frac{M_B}{1000} = 0.5 \times 500 \times \frac{106}{1000} = 26.5 \text{ g}$$

配制 $c(\text{H}_3\text{PO}_4)=0.5 \text{ mol/L}$ 溶液 500 mL 时,可依据溶液在稀释前后,其中溶质的量不会改变的方法计算。浓 H_3PO_4 的 $d=1.69, m/m\%=85\%$, 浓度为 15 mol/L 。

$$\begin{aligned} \text{溶质的量} &= c_{\text{浓}} V_{\text{浓}} = c_{\text{稀}} V_{\text{稀}} \\ V_{\text{浓}} &= \frac{c_{\text{稀}} V_{\text{稀}}}{c_{\text{浓}}} = \frac{0.5 \times 500}{15} = 16.7 \text{ mL} \end{aligned}$$

量取浓 H_3PO_4 16.7 mL, 加水稀释至 500 mL, 混匀即成 $c(\text{H}_3\text{PO}_4)=0.5 \text{ mol/L}$ 溶液。

六、溶液浓度换算

溶液浓度换算公式如表 1.3-2 所示。

表 1.3-2 溶液浓度换算公式

欲求溶质浓度	已知溶质浓度		
	质量分数 w_B	质量浓度 ρ_B	物质的量浓度 c_B
w_B	—	$\frac{\rho_B}{10d}$	$\frac{c_B \times M_{rB}}{10d}$
ρ_B	$10w_B d$	—	$c_B \times M_{rB}$
c_B	$\frac{10d \times w_B}{M_{rB}}$	$\frac{\rho_B}{M_{rB}}$	—
符号说明	w_B —溶质的质量分数 ρ_B —质量浓度(g/L) c_B —物质的量浓度(mol/L) d —溶液相对密度 M_{rB} —溶质的分子量		

七、溶液中成分含量的计算

(一) 液体药品的计算

当溶液中含有硫酸、氟硼酸等液体药品时,用测量体积的方法

来计量加入数量比较方便。若含量以 g/L 单位表示,需换算成 mL/L。设液体相对密度为 d ,百分含量为 $x\%$,则

$$\text{mL/L} = \text{g/L} \div d \div x\%$$

例如,某溶液中需加入硫酸 130 g/L,已知硫酸的相对密度为 1.84,百分含量为 98%,则所需体积为

$$130 \div 1.84 \div 0.98 = 72 \text{ mL/L}$$

(二) 带有结晶水的药品的计算

常有这样的情况,一种化学药品有无水的、带结晶水的或者带有的结晶水数目不相等,就需对含量进行换算。例如镀镍溶液中含有 80 g/L 的无水硫酸钠(Na_2SO_4),若使用十水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)配置溶液,则需计算十水硫酸钠的加入量。 Na_2SO_4 的分子量为 142, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的分子量为 322,那么

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ 的含量} &= \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 的含量} \times \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ 的分子量}}{\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 的分子量}} \\ &= 80 \times \frac{322}{142} = 181.4 \text{ g/L} \end{aligned}$$

(三) 金属含量换算为所用盐类

在一些溶液中,主盐的含量以金属的含量表示,但实际上使用的可能是金属盐,需进行换算。如某镀金溶液中,金含量为 25 g/L,实际配置时使用三氯化金(AuCl_3)。Au 的原子量为 197.2,市售氯化金($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的分子量为 411.8,则

$$\begin{aligned} \text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ 用量} &= \text{Au 含量} \times \frac{\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ 分子量}}{\text{Au 原子量}} \\ &= 25 \times \frac{411.8}{197.2} = 52.3 \text{ g/L} \end{aligned}$$

续表

序号	名称	主要成分	矿物硬度	韧性	结构形状	粒度(目)	外观	用途
3	硅藻土	SiO ₂	6~7	韧	较尖锐	240	白至灰红色粉末	通用磨、抛光材料
6	浮石		6	松脆	无定形	120~320	灰黄海绵块状或粉末	抛光、抛光软金属、木材、塑料、皮革等

表 2.1-4 磨料粒度的选择

类型	磨料尺寸(mm) 磨料粒度(目)	用途
粗磨	1.700~0.850 12~20	磨削量大,除去厚的旧镀层、严重的锈蚀等
	0.750~0.425 24~40	磨削量大,除去氧化皮、锈蚀、毛刺,磨光很粗糙的表面
中磨	0.300~0.191 50~80	磨削量中等,磨去粗磨后的磨痕
	0.150~0.101 100~150	磨削量小,为精磨作准备
精磨	0.090~0.063 180~240	磨削量小,可得到比较平滑的表面
	0.050~0.025 280~360	磨削量很小,为镜面抛光作准备

表 2.1-5 不同材料磨光时磨料线速度与转速

材料类型	磨料线速度 (m/s)	不同磨料直径(mm)时允许转速(r/min)				
		200	250	300	350	400
铸铁、钢、镍、铬	18~30	2 850	2 300	1 880	1 620	1 410
铜及合金、银、锌	14~18	2 400	1 900	1 500	1 350	1 190
铝及合金、铅、锡	10~14	1 900	1 530	1 260	1 090	960

(三) 抛光

抛光通常都在电镀后进行,对镀层表面进行精加工,也可用于

电镀前对基体表面进行预加工。机械抛光是用涂有抛光膏的抛光轮对工件表面进行加工,降低制品的表面粗糙度值,使制品获得装饰性外观。

抛光可分为粗抛、中抛与精抛几类。粗抛是用硬轮对经过或未经磨光的表面进行抛光,有一定的磨削作用,能除去粗的磨痕。中抛是用较硬的抛光轮对经过粗抛的表面做进一步的加工,能除去粗抛留下的划痕,产生中等光亮的表面。精抛是用软轮抛光获得镜面光亮的表面,磨削作用很小。

机械抛光时,抛光轮上应涂抛光膏或抛光液,表 2.1-6 是抛光膏的类型与用途。抛光时的线速度比磨光时大些,表 2.1-7 是抛光轮的线速度与转速。

表 2.1-6 抛光膏的类型与用途

类型	特点	用途
白抛光膏	用氧化钙、少量氧化镁及粘结剂制成,粒度小而不锐利,长期存放易风化变质	抛光较软的金属(铝、铜等)和塑料,也用于精抛
红抛光膏	用氧化铁、氧化铝和粘结剂制成,硬度中等	抛光一般钢铁零件,对铝、铜零件作粗抛
绿抛光膏	用氧化铬、氧化铝和粘结剂制成,硬而锐利,磨削能力强	抛光硬质合金钢、镀铬层、不锈钢

表 2.1-7 不同材料抛光时的抛光轮线速度与转速

材料类型	抛光轮线速度 (m/s)	不同直径(mm)时的抛光轮转速			
		300	350	400	500
复杂形状钢件	20~25	1592	1364	1194	955
简单形状钢件、铸铁、镍、铬	30~35	2228	1910	1671	1337
铜及合金、银	20~30	1910	1637	1432	1146
锌、铅、锡、铝及合金	18~25	1592	1364	1194	955

(四) 滚光

滚光是将零件放入盛有磨料和滚光溶液的滚筒中,借助滚筒的旋转,使零件与磨料、零件与零件相互摩擦达到清理零件表面的目的。滚光可以除去零件表面的油污和氧化皮,使零件表面光泽。滚光可以全部或部分代替磨光、抛光,但只适用于大批量表面粗糙度要求不高的零件。

滚光常用的磨料有铁屑、石英砂、铁砂、皮革碎块、浮石、陶瓷片等。磨料尺寸一般应小于或等于零件的孔直径的三分之一。

滚光时,如零件表面有大量的油污和锈蚀,应先进行除油和侵蚀。当油污较少时,可加入碳酸钠、肥皂、皂荚粉等少量碱性物质或乳化剂一起进行滚光。零件表面有锈时可加入稀硫酸或稀盐酸,常用酸性滚光液组成和滚光时间如表 2.1-8 所示。当零件在酸性介质中滚光结束后,应立即将酸性液冲洗干净。

表 2.1-8 酸性滚光液的组成与工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	钢铁零件		铜及铜合金	锌及锌合金
硫酸(mL/L)	15~25	20~40	5~10	0.5~1
皂荚粉	3~10		2~3	2~5
六次甲基四胺		2~4		
OP 乳化剂		2~4		
滚筒转速(r/min)	40~65	40~65	10~65	30~40
时间(h)	1~3	1~1.5	2~3	2~3

(五) 刷光

刷光是使用刷光轮对零件表面进行加工的过程。刷光主要用于清除零件表面的氧化皮、锈蚀、残余油污、侵蚀残渣和毛刺,也用于在零件表面产生有一定规律的、细密的丝纹,起装饰作用。刷光轮常用金属丝、动物毛、天然或人造纤维制成。金属丝形状有直丝和波纹丝,波纹丝比直丝弹性大、使用寿命长。不同材料零件刷光

所用金属丝直径见表 2.1-9。刷光轮直径为 130 mm~150 mm 时,转速一般为 1 500 r/min~1 800 r/min。刷光基体金属时采用 3%~5%的碳酸钠或磷酸三钠稀溶液、肥皂水、石灰水等刷光液。刷光镀层时可用干净的自来水。

表 2.1-9 金属刷光丝的选择

零件材料	刷光轮金属丝材料	金属丝直径(mm)
铸铁、钢、青铜	钢	0.05~0.4
镍、铜	钢	0.15~0.25
锌、锡、铜、黄铜镀层	黄铜、铜	0.15~0.2
银和银镀层	黄铜	0.1~0.15
金和金镀层	黄铜	0.07~0.1

二、电抛光

电抛光是将工件置于阳极,在特定的溶液中进行电解,工件表面凸起点比凹下点的电流密度高,溶解速度快,从而使表面得到整平。

(一) 钢铁电抛光

1. 钢铁电抛光溶液与工艺规范

钢铁电抛光溶液与工艺规范见表 2.1-10 所示。

表 2.1-10 钢铁电抛光溶液与工艺规范

溶液组成(%)与 工艺条件	碳钢、低合 金钢、不锈钢	碳钢、合 金钢、铸铁	不含铬 的钢	碳钢、含锰、 镍的模具钢
磷酸(H_2PO_4 , 85%)	65~80	66~70	58	60~62
硫酸(H_2SO_4 , 98%)	15~20		31	18~22
铬酐(CrO_3)	5~6	12~14		

续表

溶液组成(%)与工艺条件	碳钢、低合金钢、不锈钢	碳钢、合金钢、铸铁	不含铬的钢	碳钢、含锰、镍的模具钢
葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)			2	
草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)				10~15
硫脲 $[CS(NH_2)_2]$				8~12
乙二胺四乙酸二钠($EDTANa_2 \cdot 2H_2O$)				1
水(H_2O)	15~21	16~22	9	0~3
溶液密度(g/cm^3)	1.70~1.71	1.70~1.74		1.6~1.7
温度($^{\circ}C$)	60~90	55~65	60~70	室温
电流密度(A/dm^2)	20~60	20~50	2.7~6.5	10~25
电压(V)		10~20	7~8.5	
时间(min)	1~5	4~5	10	10~30

注：用铅作阴极

2. 不锈钢的电抛光

不锈钢电抛光溶液与工艺规范见表 2.1-11 和表 2.1-12 所示。

表 2.1-11 不锈钢磷酸基电抛光溶液与工艺规范

溶液组成(%)与工艺条件	1	2	3	4
磷酸(H_3PO_4 , 85%)	50~60	40~45	11	560 ml/L
硫酸(H_2SO_4 , 98%)	20~30	31~37	36	400 ml/L
铬酐(CrO_3)		3~4	10	50 g/L
甘油($C_3H_8O_3$)			25	
明胶				7 g/L~8 g/L
水(H_2O)	15~20	17~20	18	
溶液密度(g/cm^3)	1.64~1.75	1.65	1.46	1.76~1.82
温度($^{\circ}C$)	50~60	70~80	40~80	55~65
电流密度(A/dm^2)	20~100	40~70	10~30	20~50

续表

溶液组成(ml. l.) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6
铬酐(CrO_3)			60 g			
乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)						620
水(H_2O)	300	220	200	300	400	
密度(g/cm^3)	1.55~1.60	—	1.60~1.62	—	—	—
温度($^{\circ}\text{C}$)	20~40	18~30	20~40	20	20	20
电流密度(A/dm^2)	8~25	15~50	30~50	10	10	2~7
电压(V)	—	—	—	2.0~2.2	2.0~2.2	2~5
时间(min)	20~50	5~8	1~3	15	15	10~15
适用范围	纯铜、黄铜、铝青铜、锡青铜、磷青铜以及含量低于3%的铍、铁硅或钴的青铜	纯铜及多种铜合金	纯铜、黄铜	纯铜、含锡量低于6%的铜合金	含锡量大于6%的铜合金	含铅达3%的铜合金

(三) 铝及铝合金的电抛光

铝及其合金常用的电抛光溶液有碱性(表 2.1-14)和磷酸基(表 2.1-15)电抛光液两类。碱性抛光液用钢板作阴极,磷酸基抛光时阴极材料用不锈钢或铅。

表 2.1-14 铝及铝合金碱性电抛光工艺规范

溶液组成(g/l.)与工艺条件	1	2	3	4
碳酸钠(Na_2CO_3)	150	350~380	300	200
磷酸钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	50	130~150	65	20
氢氧化钠(NaOH)		3~5	10	
酒石酸盐($\text{M}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$)			30	
氟硅酸钠(Na_2SiF_6)				70
温度($^{\circ}\text{C}$)	80~90	94~98	70~90	85
电流密度(A/dm^2)	3~5	8~12	2~8	2~5
电压(V)	12~15	12~25		
时间(min)	5~8	5~10	3~8	10~12

表 2.1-15 铝及铝合金磷酸基溶液电抛光工艺规范

溶液组成(%) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7	8	
磷酸(H_3PO_4 , 85%)	85~88	60	60~70	43	36	400 mL	600 mL	75	
硫酸(H_2SO_4 , 98%)			30~50	43	36	60 mL	400 mL	7	
铬酐(CrO_3)	14~12	20	6~8	3	4	400 mL			
乙二醇($C_2H_6O_2$)							10 mL	15	
甘油($C_3H_8O_3$)								3	
氢氟酸(HF, 40%)									
水(H_2O)	达到密度值	20	1~7	11	24	140 mL			
密度(g/cm^3)	1.70~1.72		1.65~1.70						
温度($^{\circ}C$)	70~80	60~65	60~80	70~80	70~90	85~95	70~80	室温	
电流密度(A/dm^2)	15~20	40	15~75	30~50	20~40	15~25	20~30	≥ 8	
电压(V)	12~15			12~15	12~15			12~15	
时间(min)	1~3	3	5~10	2~5	2~5	5~7	3~5	5~10	
适用性	适用于 纯铝、铝镁 合金、铝镁 硅合金	适用于 含 3% 铜、 1.5% 镁、 1% 镍、1% 铁的铝合金	适用于 纯铝、铝镁 合金、铝锰 合金、铝铜 合金	适用于 纯铝、铝铜 合金	适用于 纯铝、铝镁 合金、铝锰 合金	适用于 纯铝及多 种铝合金	适用于 纯铝及多 种铝合金	适用于 纯铝及多 种铝合金	适用于 含硅的铝 压铸件

(四) 通用电解液

通用电解液电抛光的工艺规范见表 2.1-16 所示。

表 2.1-16 通用电解液电抛光的工艺规范

序号	电解液成分和含量	温度(°C)	电压(V)	电流密度(A/dm ²)	时间(min)	说明
1	磷酸(H ₃ PO ₄)	328 g/L	91	钢 17~40 铁 10~15 轻合金 12~40 青铜 18~24 铜 5~15 铝 30~70 锌 20~21 锡 7~9	2~4	
	铬酐(CrO ₃)	327 g/L			3.0~3.5	
	硫酸(H ₂ SO ₄)	25 g/L			2	
	硼酸(H ₃ BO ₃)	8.3 g/L			2.0~2.5	
	氢氟酸(HF)	33 g/L			1	
	柠檬酸 (C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O)	12 g/L			6	
	邻苯二甲酸酐 (C ₈ H ₄ O ₃)	4.3 g/L			2.0~2.5	
				锡 7~9	1.5~3.0	
2	磷酸 (H ₃ PO ₄ , 98%)	86%~ 88%	30~100	2~100	数分钟	可抛光钢 铁、铜、黄 铜、青铜、 镍、铝、硬铝
	铬酐(CrO ₃)	12%~ 14%				
3	乙醇	144 ml	20	15~25	5~30	可用于下 列任一方法 对铝及铝合 金、钴、镍、 锡、钽、锌电 抛光 ① 抛光 1 min, 热水 洗, 反复数次 ② 上下 迅速移动 阳极, 持续 3 min~6 min
	三氯化铝(AlCl ₃)	10 g				
	氯化锌(ZnCl ₂)	45 g				
	丁醇(C ₄ H ₉ O)	16 ml				
	水	32 ml				
4	硝酸 (HNO ₃ , 65%)	100 ml	20	10~50	100~200	可抛光铝、 铜及铜合金、 钢铁、镍及镍 合金、锌、铜。 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
	甲酸 (CH ₃ OH)	200 ml				

三、化学抛光

化学抛光是在合适的溶液和工艺条件下,利用溶液对工件表面的侵蚀作用,使工件表面整平,获得比较光亮的表面。化学抛光主要用来对工件作装饰性加工。

(一) 钢铁的化学抛光

普通钢铁的化学抛光效果并不理想,只能使光亮度有所提高,表 2.1-17 是普通钢铁化学抛光溶液组成与工艺规范。不锈钢化学抛光主要是提高其材料的表面粗糙度,其整平能力较差,表 2.1-18 是不锈钢化学抛光溶液组成与工艺规范。

表 2.1-17 普通钢铁化学抛光工艺规范

溶液组成(g/L.) 与工艺条件	1	2	3	4	5
硝酸(HNO ₃ , 65%)	130~140				100 mL/L
硫酸(H ₂ SO ₄ , 98%)	100~110		0.5	2~10 份	300 mL/L
磷酸(H ₃ PO ₄ , 85%)					600 mL/L
缩合磷酸 (含 P ₂ O ₅ , 72%~75%)				90~100 份	
盐酸(HCl, 37%)	50~60				
过氧化氢(H ₂ O ₂ , 30%)		70~80	230		
氟化氢铵(NH ₄ HF ₂)		20	50		
尿素[CO(NH ₂) ₂]		20	20		
苯甲酸(C ₆ H ₅ COOH)		1~1.5			
铬酐(CrO ₃)					5~10
酸性橙黄染料	5~10				
OP-10 乳化剂	2	0.05	0.2		
pH	—	1.1	2		
温度(°C)	70~75	15~30	15~40	180~250	120~140
时间(min)	2~5	0.5~2	0.5~2	数秒至数分	<10
适用范围	铁素体钢	低碳钢,中碳钢		高碳钢	低碳钢、 中碳钢、合 金钢

表 2.1-18 不锈钢化学抛光工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6
硫酸(H ₂ SO ₄ , 98%)	100~110				260~270	
硝酸(HNO ₃ , 65%)	60~65	45~55 mL/L	132	65	70~80	
盐酸(HCl, 37%)	40~50	45~55 mL/L	60		30~40	
磷酸(H ₃ PO ₄ , 85%)		150 mL/L		250		
草酸 (H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O)						180~200
氢氟酸(HF, 40%)			25			
聚乙二醇(M _w >6000)		35		40		
酸性橙黄染料	5~10				5~10	
(P-10 乳化剂(ml/L))	2~3				2~3	5~10
磺基水杨酸 (C ₇ H ₆ O ₆ S · 2H ₂ O)		3.5				
烟酸(C ₆ H ₅ O ₂ N)		3.5~4				
六次甲基四胺 (C ₆ H ₁₂ N ₄)			2			
三乙醇胺(C ₆ H ₁₇ NO ₃)				10		
苯并咪唑(C ₁₀ H ₅ N ₂)				3		
聚丙烯酰胺					2~10	
乙醇(C ₂ H ₅ OH)						6~10
硫脲[CS(NH ₂) ₂]						10~15
温度(℃)	70~85	90~95	<40	80~90	55~65	50~60
时间(min)	2~5	1~3	3~10	3~5	5~6	3~5
适用范围	奥氏体不锈钢		较粗糙的奥氏体不锈钢零件	表面粗糙度较低的奥氏体不锈钢零件	低含碳量铬不锈钢	抛光效果好

(二) 铝及其合金的化学抛光

铝及其合金的化学抛光溶液有磷酸基溶液(表 2.1-19)和非磷酸基溶液(表 2.1-20)两类。非磷酸基溶液抛光能力较差,主要用于改善机械抛光后零件的表面粗糙度。

表 2.1-19 铝及铝合金磷酸基溶液化学抛光工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
磷酸(H ₃ PO ₄ , 85%)	800	805	850	700	750	500	440
硫酸(H ₂ SO ₄ , 98%)	100					400	60
硝酸(HNO ₃ , 65%)	60	35	50	100	70	100	48
冰乙酸(CH ₃ COOH)			100				
氢氟酸(HF, 38%)					40		
柠檬酸(C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O)				200 g/l			
硫酸铜(CuSO ₄ · 5H ₂ O)							0.2 g/L
硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₄]							11 g/L
尿素[CO(NH ₂) ₂]	30						31 g/L
温度(°C)	90~110	~80	80~100	80~90	80~90	100~115	100~120
时间(min)	1~2	0.5~5	2~5	3~5	0.5	数分钟	2~3
适用范围	纯铝,含锌小于8%、含铜小于4%的铝锰锌合金和铝铜镁合金					含铝大于99.5%的纯铝,抛光能力差	

表 2.1-20 铝及铝合金非磷酸基溶液化学抛光工艺规范

配方号	1	2	3	4
溶液组成(g/L)	氢氧化钠 280 硝酸钠 230 亚硝酸钠 170 磷酸钠 110 硝酸铜 0.15	氢氧化钠 500 硝酸钠 300 氟化钾 30 磷酸钠 20	硝酸 130 氟化氢钠 160 硝酸铅 0.5	硝酸 25~50 氟化氢铵 60 铬酐 6 乙二醇 6
温度(°C)	130~140	110~120	45~65	93~98
时间(min)	0.5~2.0	0.5~1.0	15~30 s	4~5

第二节 除 油

除油又称为脱脂。表面处理前必须除去基体表面的油污,以保证镀覆层与基体结合牢固,保证转化膜可以生成。油脂可分为皂化性油脂和非皂化性油脂两类。动植物油脂与碱发生皂化反应,属于皂化性油脂,矿物油不与碱发生皂化反应,属于非皂化性油脂。除油方法按除油剂可分为有机溶剂除油、化学除油等;按操作方法可分为擦拭法、浸渍法和电解法等。

一、有机溶剂除油

有机溶剂对各类油脂有较强的溶解能力,一般不对金属产生腐蚀,除油快,但不彻底,需用化学或电化学方法补充除油。该方法适用于形状复杂的小零件、有色金属件、油污严重的零件以及易被碱溶液腐蚀零件的初步除油。有机溶剂大多有毒并易燃,使用时应注意防护。表 2.2-1 是常用有机溶剂的物理化学性质。

表 2.2-1 常用有机溶剂的物理化学性质

名 称	分子式	分子量	密度 (g/cm ³)	沸点(°C)	蒸气 密度	燃烧 性	爆炸 性	毒性
煤 油		0.8		150~280				
汽 油		85~140	0.69~0.74					
酒 精	C ₂ H ₅ OH	46	0.789	78.5				
苯	C ₆ H ₆	78.11	0.895	80	2.695	易	易	有
甲 苯	C ₆ H ₅ CH ₃	92.13	0.866	110~112	3.18	易	易	有
二 甲 苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.2	0.897	136~141	3.66	易	易	有
丙 酮	C ₃ H ₆ O	58.08	0.79	56	1.93	易	易	无
氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	84.94	1.316	39.8	2.93	不	易	有

续表

名称	分子式	分子量	密度 (g/cm ³)	沸点(°C)	蒸气 密度	燃烧 性	爆炸 性	毒性
四氯化碳	CCl ₄	153.8	1.585	76.7	5.3	不	不	有
三氯乙烷	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.42	1.322	74.1	4.55	不	不	无
二氯乙烯	C ₂ HCl ₂	131.4	1.456	86.9	4.54	不	不	有
全氯乙烯	C ₂ Cl ₂	165.85	1.613	121	5.83	不	不	无

二、化学除油

(一) 碱液除油

碱液除油是利用碱与油脂起化学反应除去工件表面上的油污,碱液只能除去动植物油脂,在碱液中添加耐碱的表面活性剂,利用表面活性剂的乳化作用可去除非皂化性油脂。表 2.2-2~表 2.2-5 分别是钢铁、铜及其合金,铝及其合金,锌、镁、锡及其合金碱液除油溶液成分及工艺条件。

表 2.2-2 钢铁件碱液除油剂组成与工艺条件

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
氢氧化钠(NaOH)	60~90	60~80	10~15	20~40	30~40	20	40~50
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	20~30	20~60	20~30	20~30	30~40	20	30~40
磷酸钠 (Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O)	20~35	15~30	50~70	5~10	30~40	20	30~40
水玻璃(Na ₂ SiO ₃)	10~30	5~10	5~10	5~15	5	30	
OP-10 乳化剂				1~3			
表面活性剂					1~2	1~2	
温度(°C)	80~95	80~90	80~90	80~90	80~90	70~90	70~100

表 2.2-3 铜及其合金碱液除油剂组成与工艺条件

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
氢氧化钠(NaOH)	10~15				
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	20~30			40~60	10~20
磷酸钠(Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O)	50~70	10~20	70~100	40~60	10~20
硅酸钠(Na ₂ SiO ₃)	5~10	10~15	5~10		10~20
OP-10 乳化剂			1~3		
表面活性剂				2~3	2~3
温度(°C)	70~80	70~80	70~80	70~80	70

表 2.2-4 铝及其合金碱液除油剂组成与工艺条件

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7	8
氢氧化钠(NaOH)	8~12							
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)		40~50	15~20	15~20			10~20	25~30
磷酸钠 (Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O)	40~60	40~50			40~50	10~30	10~20	20~25
硅酸钠(Na ₂ SiO ₃)	25~30	20~30	10~20	10~20	10~15	3~5	10~20	5~10
碳酸氢钠(NaHCO ₃)			5~10					
焦磷酸钠 (Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O)			10~15	10~15				
OP-10 乳化剂				1~3			1~3	
表面活性剂			1~2			2~3		
温度(°C)	60~70	60~70	60~70	60~80	65~85	60~80	60~80	60~80

表 2.2-5 锌、镁、锡及其合金碱液除油剂组成与工艺条件

溶液组成(g/L)与工艺条件	锌及其合金					镁及其合金	锡及其合金	
	1	2	3	4	5		1	2
氢氧化钠(NaOH)	1~10						25~30	
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	20~30	10~20	15~30	20~25	10~20	10~20	25~30	
磷酸钠 (Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O)		15~30	15~30		10~20	10~20		

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	铜及其合金				锌、铝、镁及其合金	
	1	2	3	4	1	2
温度(°C)	70~90	70~80	6	70~80	70~80	40~50
电流密度(A/dm ²)	3~8	2~3	5~7	2~5	2~3	5~7
槽电压(V)	8~12	8~12				
阴极除油时间(min)	5~8	3~5	1	1~3	1~3	0.5
阳极除油时间(min)	0.3~0.5					

三、除油操作方法

除油操作方法与特点见表 2.2-9。

表 2.2-9 除油操作方法与特点

除油方法	特 点	适用范围
擦拭法	用毛刷或抹布蘸上石灰浆、氧化铁、去污粉或煤油在工件表面上擦拭除油。操作灵活方便,不受工件限制,但劳动强度大,工效低	用于体积大、批量小、形状复杂零件的除油
浸渍法	是通用操作方法,将工件浸泡在除油剂中,油脂被溶解并带走不溶解的污物,可使用有机溶剂、碱液、乳化液等,除油速度快但不彻底,不受零件形状限制	批量处理。一般工件除油或重要工件预净化
喷淋法	将除油剂喷淋于工件表面,油脂不断被溶解,反复喷淋直至油污全部除干净为止	
蒸汽法	在密闭容器内进行。容器底部装入低沸点溶剂(如三氯乙烷或氟氯烷),工件悬挂在有机溶剂上面。溶剂加热蒸发,在工件表面冷凝成液体并溶解油脂,连同油污一起滴入溶剂槽中	批量处理
滚筒法	将工件放入滚筒,加入除油剂,加盖密封后在 60 r/min~100 r/min 的转速下进行除油。工效高,质量好,但不适用于大零件和易变形的工件	精度不太高的小型工件
超声波法	在碱液除油和电化学除油过程中引入超声波场,可以强化除油过程,缩短时间,使细孔、盲孔中的油污彻底清除	用于精除油

第三节 除 锈

一、除锈方法

除锈方法的分类见表 2.3-1。

表 2.3-1

分 类	特 点
机 械 法	对表面锈层进行喷砂、研磨、滚光或擦光等机械处理,在工件表面得到整平的同时除去表面的锈层
化 学 法	用酸或碱溶液对工件表面进行侵蚀处理,使表面的锈层通过化学作用和侵蚀过程所产生氢气泡的机械剥离作用而被除去
电 化 学 法	在酸或碱溶液中以工件作阳极或阴极进行电解剥离,或者由于阳极析出氢气而搅动溶液和不断更新工件表面侵蚀液而加速氧化皮除去的方法

二、化学除锈

化学除锈多采用酸性溶液,因而称为酸洗,又称为侵蚀。分为强侵蚀、光亮侵蚀、弱侵蚀;弱侵蚀又称为活化,其方法在下节介绍。

(一) 钢铁件除锈

1. 钢铁件化学除锈溶液及工艺规范

钢铁件化学除锈溶液及工艺规范见表 2.3-2 所示。

表 2.3 2 钢铁件除锈溶液及工艺规范

溶液组成(g·L) 与工艺条件	一般碳 钢, 低合金 钢件	经热处理 后有厚氧化 皮的钢件	有氧化皮 的低碳钢件	有黑皮的钢 铁件		铸 铁	合金钢		光 亮 侵 蚀
				氧化皮 的厚度	锈蚀 程度		预 浸 时 间	预 浸 时 间	
硫酸(H ₂ SO ₄), d=1.84)	100~220	200(mL/L)	120~150	200~250	75%(质量)	230	600~800		
盐酸(HCl, d=1.19)	100~200	480(mL/L)	150~200	150~200		270	5~15		
硝酸(HNO ₃ , d=1.41)					25%(质量)		400~600		
氢氟酸(HF, 40%)				1~3					
六次甲基四胺									
硫酸									
若丁	0~0.5		0.3~0.5	2~3		10	10		
磺化煤焦油(mL/L)									
温度(°C)	40~60	室温	50~75	30~40	室温	50~60	30~50	≤50	
时间(min)	5~20	≤60	≤60	至氧化皮除尽	全氧化 皮除尽	1	0.1	3~10	

表 2.3-5 不锈钢和耐热钢侵蚀液与工艺条件

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6
硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)		10~60	250~300		80~100	
盐酸(HCl, d=1.18)	300~500	130~150	120~150			60
硝酸(HNO ₃ , d=1.41)				250~300	60~90	130~150
氢氟酸(HF, 37%)				50~60	20~50	2~5
缓蚀剂	适量	适量			适量	适量
温度(°C)						
时间(min)	20~40	30~40	30~60	20~50	20~40	20~40
适用范围	对基体腐蚀缓慢,常用于预侵蚀		侵蚀效率高	对氧化皮有很强的溶解能力,对基体腐蚀小	用于精密零件的侵蚀	用于氧化皮较厚的不锈钢和耐热钢的侵蚀
	适用于马氏体不锈钢			适用于奥氏体不锈钢		

表 2.3-6 清除不锈钢和耐热钢侵蚀残渣溶液组成与工艺条件

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
硝酸(HNO ₃ , d=1.41)	40~60			
双氧水(H ₂ O ₂ , 30%)	15~25			
氢氧化钠(NaOH)				50~100
铬酐(Cr ₂ O ₃)		100~150	70~100	
硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)		40~60	20~40	
氯化钠(NaCl)		4~6	1~2	
温度(°C)	室温	室温	室温	70~90
阳极电流密度(A/dm ²)				2~5
时间(min)	0.5~1	5~10	2~10	5~15

表 2.3-9 铝及铝合金零件侵蚀液的组成及工艺规范

溶液组成与工艺条件	纯铝或含铜量高的铝合金件			含镁多的铝合金		5	6	7
	1	2	3	4				
硫酸(H_2SO_4)	50%					350 g/L		
硝酸(HNO_3)		10%~30%	15%				400 g/L~800 g/L	75%
氢氟酸(HF)		1%~3%						25%
铬酐(CrO_3)						65 g/L		
氢氧化钠(NaOH)				50 g/L~200 g/L				
水(H_2O)		89%~63%						
温度(°C)		室温	80~90	60~80		60~70	室温	室温
时间(min)		0.1~0.3	2~3	0.1~2		0.5~2	3~5	0.1~0.5

注:1. 配方3侵蚀后再用50%硫酸浸5、~10s;

2. 配方4用于铝及含铜、镍、锰、硅等合金零件的侵蚀,但由于使用这些配方易过腐蚀,精度要求高的零件应采用配方5,用此配方侵蚀不会减少零件的尺寸;

3. 含铜、硅、镍、锰的铝合金零件经侵蚀后,用配方6出光;

4. 含硅量<10%的铝合金采用配方6出光,含硅量>10%的铝合金最好采用50% HNO_3 和50% HF混合溶液出光。

3. 镁及其合金侵蚀除锈

镁及其合金的侵蚀除锈溶液组成及工艺规范见表2.3-10。

表 2.3-10 镁及镁合金侵蚀液组成及工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9
铬酐(CrO_3)	150~250		80~100			120	180	180	60
硝酸(HNO_3 , 65%)(mL/L)		15~30				110			90
硝酸钠(NaNO_3)			5~8					40	
硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)								3.5	
氟化钾(KF)					80~120				
氢氟酸(HF, 40%)(mL/L)				350~400					
氢氧化钠(NaOH)									
温度($^{\circ}\text{C}$)	室温	室温	40~50	70~80	室温	室温	16~93	16~38	室温
时间(min)	8~12	1~2	2~15	1~15	数秒	0.5~2	2~10	0.5~3	0.3~1
适用范围	一般镁及镁合金侵蚀或去除旧氧化膜	铸造毛坯	消除变形镁合金表面润滑剂的燃烧残渣	去除氧化膜	含铁的合金	含铝高的合金	适用于精密零件	适用于一般零件	一般镁合金化学镀镍前的侵蚀

注: 1. 配方 1 除去旧氧化膜后, 还需用 5%~15% 的铬酐溶液中和;

2. 侵蚀后的零件, 应迅速进行氧化处理或镀前浸金属处理, 否则极易发生腐蚀;

3. 在配方 2 溶液中侵蚀时, 反应极为激烈, 必须严格控制溶液的浓度、温度和侵蚀时间; 硝酸浓度不得超过 30 ml/L, 否则容易引起零件尺寸超差和起火;

4. 侵蚀用夹具、盛具, 最好用镁合金或铝镁合金制造, 并用绝缘材料隔离挂具与零件以免电化学腐蚀。

4. 锌、镉及其合金侵蚀除锈

锌、镉及其合金的侵蚀除锈溶液组成及工艺规范见表 2.3-11。

表 2.3-11 锌、镉及其合金侵蚀液组成及工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	一般侵蚀		光亮侵蚀					
	1	2	3	4	5	6	7	8
硫酸(H_2SO_4)	50~100		2~4	10~20	2~4(mL/L)			
硝酸(HNO_3)					60~100(mL/L)			
铬酐(CrO_3)			100~150		200~250	240~600	200~300	250
盐酸(HCl , 37%)						94(mL/L)		100(mL/L)
硫酸钠(Na_2SO_4)							15~30	
氢氧化钠($NaOH$)		50~100						
温度($^{\circ}C$)	室温	60~70	室温	室温	室温	室温		室温
时间(min)	<1	<1	0.5~1	<1	0.5~1			0.2~0.5
适用范围	锌、镉	锌	锌、镉	锌、镉	锌、镉	锌	锌	锌、镉

注: 1. 配方 6 零件浸渍 1 min 并清洗, 若表面有不鲜明的黄铜色泽, 可在 10%~20% 的铬酐溶液中, 于室温下浸渍 1 min 去除。

2. 配方 7 侵蚀后的黄膜在纯碱或 8 g/L 的硫酸溶液中去除。

三、除锈-除油联合处理

选用合适的侵蚀剂及乳化剂,混合成一种溶液,零件表面的锈溶于侵蚀剂中,而油被乳化除去。表 2.3-12 是溶液配方与工艺条件。

表 2.3-12 钢铁除锈-除油联合处理法溶液配方与工艺条件

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
盐酸(HCl, $d=1.18$)(mL/L)	300	950~960	185		
硫酸(H ₂ SO ₄ , $d=1.81$)(mL/L)	100	35~45		250~300	120~160
OP-10 乳化剂	20	1~2	5~7.5	9~10	2.5~5
硫 脲				5	
六次甲基四胺			5		
十二烷基苯磺酸钠	30	3~5			
温度(°C)	10~40	80~95	50~60	60~65	50~60
时间(min)	5~10	除尽为止	除尽	除尽	除尽

注: OP-10 乳化剂也可用平平加代替。

四、工序间防锈

经过除油和侵蚀的工件表面活性较高,若不能立即进行表面处理或转入下道工序时,应进行防锈处理。表 2.3-13 是工序间防锈液的组成。表 2.3-14 是钢和铜及其合金钝化处理液的配方与工艺条件。

表 2.3-13 工序间防锈液的配方及适用范围

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
亚硝酸钠(NaNO_2)	5~80	150~200				180~200
碳酸钠(Na_2CO_3)	1~5	5~6	30~50		3~5	5~5
甘油($\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_3$)		250~300				
六次甲基四胺($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$)	20~30					
重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)					30~50	
氢氧化钠(NaOH)				20~100		
温度(°C)	室温	室温	室温	室温	室温	室温
使用方法及适用范围	钢铁零件全浸,如采用涂液法时,涂液后需烘干	钢铁零件全浸或涂液,涂液后可不进行烘干	全浸,钢铁零件短时间防锈	钢铁零件全浸防锈	铝、铜及其合金全浸防锈	钢铁零件全浸或涂液,涂液后可不进行烘干

表 2.3-14 钢、铜和铜合金钝化液的配方及适用范围

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
铬酐(CrO_3)	3~5		100~150	
磷酸(H_3PO_4)	3~5	15~30		
重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)				50~100
硫酸(H_2SO_4)			8~12	
氯化钠(NaCl)			0.5~1.5	
温度(°C)	80~100	80~100	室温	70~90
时间(min)	1~5	0.5~2	10~15	2~5
适用范围	钢铁零件	钢铁零件	铜、黄铜	铜和铜合金

注:经配方1、2处理后的钢铁零件,不进行水洗,直接用压缩空气吹干,然后烘干,但在电镀前需进行弱侵蚀,以除去钝化膜。

第四节 活 化

工件经过除油和除锈操作后,在进行表面处理前,要进行活化处理,在弱侵蚀溶液中短时间侵蚀,通过轻微的腐蚀作用使工件表面活化,露出金属的结晶组织,以保证镀层与基体结合强度高。活化处理又称弱侵蚀,所用溶液浓度较稀,不会影响工件表面光洁程度。金属材料活化处理规范见表 2.4-1。

表 2.4-1 金属材料弱活化溶液及其处理规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	钢铁工件			铜及其合金		铝及其合金		锌及其合金	
	1	2	3	1	2	1	2	1	2
硫酸(H ₂ SO ₄)		30~50	100	70~80				30~50	
盐酸(HCl)	30~50		50			30~50			
氰化钠(NaCN)					30~40				
碳酸钾(K ₂ CO ₃)					20~30				
氢氧化钠(NaOH)							50~100		30~50
温度(℃)	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温	60
阳极电流密度(A/dm ²)			7~10		3~5				
时间(min)	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1

第三章 电镀单金属

第一节 镀 镍

一、概述

镍是白色微黄的金属,具有磁性。金属镍易溶于稀硝酸,在发烟硝酸中呈钝化状态。在空气中,镍与氧作用,表面能迅速生成一层极薄的钝化膜,使光亮镍变暗,但这层钝化膜能防止大气、碱和一些酸的腐蚀。镍与强碱不发生作用。

镍镀层用途很广,可分为防护装饰和功能性两个方面。

作为防护装饰镀层,镍可以镀在低碳钢、锌铸件、某些铝合金、铜合金表面上,保护基体材料不受腐蚀。通过对暗镍抛光或直接镀光亮镍可获得光亮的镍镀层,达到装饰的目的。但是镍很容易在空气中氧化变暗,所以往往在镍层上再镀一层薄铬,抗蚀性能更好,外观更美。也可在镍层上镀一薄仿金镀层,从而获得金色装饰。塑料经处理后,也可镀镍,既轻又美观。自行车、钟表、家用电器、日用五金、仪表、汽车、照相机零件等都可用镍作防护装饰镀层。

镍在功能应用方面,最令人关注的是修复电镀。在被磨损的零件上,镀上一层厚的镍(超过原零件尺寸),经机械加工达到原零件尺寸,这是易磨损的轴类零件最常用的修复方法。

近年来发展了复合电镀镍。在镀镍液中,加入石墨、二氧化硅、人造金刚石微粒等,通过激烈的搅拌,可使微粒悬浮在镀液中,

沉积出夹有微粒的复合镍镀层,根据用途的不同,微粒尺寸可从 $0.5\ \mu\text{m}$ 到 $40\ \mu\text{m}$ 。加入石墨复合镀层具有良好的自润滑性;加入人造金刚石微粒,其硬度和耐磨性都比镍层明显提高。

电镀镍的阴极电流效率较高,一般在95%左右。

二、普通镀镍

(一) 工艺特点

大多数镀镍液都是以瓦特型镀镍液为基础的,现在工业上应用的镀镍液,都是在瓦特液的基础上发展起来的,瓦特液也较之当初有些调整。普通镀镍有预镀液:经预镀后可保证镀层与基体结合牢固;普通液:该镀液导电性能好,可在较低温度下电镀,使用也较方便;瓦特液:具有较快的沉积速度,操作方便;滚镀液:可满足较小零件的电镀。

(二) 工艺规范

普通镀镍的各种工艺规范如表3.1-1所示。

表 3.1-1 几种普通镀镍镀液的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	普通镍 (预镀液)	普通镍	普通镍	瓦特镍型	滚镀镍
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	150~200	250~300	180~250	250~350	270
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)		30~60		20~60	60
氯化钠(NaCl)	8~10		10~12		5~12
硼酸(H_3BO_3)	30~35	35~40	30~35	20~40	40
硫酸钠(Na_2SO_4)	10~80		20~30		
硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)			30~40		50
氟化钠(NaF)					1
十二烷基硫酸钠 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$)	0.05~0.1	0.05~0.1			

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	普通镍 (氰镀液)	普通镍	普通镍	瓦特镍型	滚镀镍
pH	3~5.5	3~4	5~5.5	3~5	4~4.5
温度(°C)	18~35	15~60	20~35	45~60	45~55
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5~1	1~2.5	0.8~1.3	1~2.5	1.0~1.5
阴极移动	用或不用	视需要	用或不用	需要	滚镀

注：1. 瓦特镍的推荐镀液组成为硫酸镍 210 g/L, 氯化镍 20 g/L, 硼酸 20 g/L, 现在工业上普遍采用, 但两种镍盐的浓度有所提高;

2. Na⁺ 在含有有机添加剂的镍镀液中并不是绝对有害, 而且氯化钠比氯化镍便宜, 所以还采用。

各种因素对普通镀镍层机械性能的影响如表 3.1-2 所示。

表 3.1-2 各种因素对瓦特镀镍层机械性能的影响

镀层性能	工艺条件的影响	镀液成分的影响
张应力	<ul style="list-style-type: none"> ① 在规定的镀液温度范围内, 受镀液温度变化的影响很小 ② 不受阴极电流密度变化的影响 ③ 在规定的 pH 范围内, 受 pH 变化的影响很小 	<ul style="list-style-type: none"> ① 随镍含量的提高而提高 ② 随氯化物含量的提高而提高
延伸率	<ul style="list-style-type: none"> ① 当温度低于 55°C 时, 随温度的升高而提高; 当温度高于 55°C 时, 随温度的提高稍稍降低 ② 在规定的 pH 范围内受 pH 变化的影响很小 	随镍含量的提高而降低
硬度	<ul style="list-style-type: none"> ① 当温度低于 55°C 时, 随温度的升高而降低; 当温度高于 55°C 时, 随温度的升高而提高 ② 当阴极电流密度低于 5.4 A/dm² 时, 随电流密度的提高而显著减少; 当阴极电流密度高于 5.4 A/dm² 时, 随电流密度的提高而增加 	<ul style="list-style-type: none"> ① 随镍含量的提高而增加 ② 随氯化物含量的提高而增加
内应力	<ul style="list-style-type: none"> ① 不取决于镀液温度 ② 随阴极电流密度的提高, 先稍降低, 而后增大 ③ 在规定的 pH 范围内, 受 pH 变化的影响不大 	<ul style="list-style-type: none"> ① 随镍含量的提高而稍增大 ② 随氯化物含量的提高而显著增大

(三) 镀液配制(以瓦特液为例)

将计算量的硫酸镍、氯化镍用热水溶解,硼酸在另一容器中用近沸水溶解,然后两者混合均匀,用蒸馏水稀释至规定体积。加入 0.1 mL/L~1 mL/L 过氧化氢和 1 g/L~3 g/L 的活性炭,在 60 °C~65 °C 搅拌 2 h 静置过滤,用稀氢氧化钠或稀硫酸调整 pH 至 3~5。

(四) 镀液成分及工艺的影响

1. 镍盐

镀液中的镍盐主要有硫酸镍和氯化镍,一般以硫酸镍为主盐。虽然氯化镍有较大的溶解度,导电性能好,提高了镀液的分散能力,但是镀液中氯离子过高会使镀层的内应力增加,影响镀层质量。所以在普通镀镍液中都不用氯化镍作主盐。

硫酸镍浓度范围较大,在 100 g/L~350 g/L 之间,主盐浓度较低时电镀液分散能力好,镀层结晶细密,易于抛光,但沉积速度较低。当硫酸镍的浓度在 300 g/L 左右时,可以获得色泽均匀的镀层,也可允许较高的电流密度,常用于快速光亮镀镍。但硫酸镍过高,分散能力下降,影响镀层质量。

2. 导电盐与阳极活化

镀镍液中主要的导电盐有氯化镍、氯化钠和硫酸镁等,硫酸镍的导电性能较差。为了提高镀液的导电性能,可加入适量的氯化镍或氯化钠做导电盐,提高镀液的电导率,同时镀液的分散能力也相应提高。值得注意的是导电盐的加入量一定要适量,否则由于氯离子含量过高,将影响镀层质量。

镍有很强的钝化能力,镍阳极在电解中也容易钝化。镍阳极钝化时,镀镍将不能正常进行,槽端电压也会迅速升高。为了防止镍阳极钝化,促使阳极过程正常进行,必须在电解液中加入阳极活化剂。在电镀镍中,通常阳极活化剂为氯化镍或氯化钠。但钠离子在镀液中含量不能太高,否则镍镀层硬而脆、内应力

表 3.1-4 各种杂质的影响

杂质种类	显示危害时的含量(g/L)	影 响
铁(Fe^{2+})	0.03~0.05	使镀层发脆,产生针孔
铜(Cu^{2+})	0.01~0.05	低电流密度区发黑,过多时镀层呈海绵状
锌(Zn^{2+})	0.1	镀层发脆出现黑条纹,低电流密度区发黑
铬(Cr^{3+})	0.01	阴极电流效率下降,镀层黑而脆,含量达0.1g/L时,完全镀不出镍
硝酸根(NO_3^-)	微量	镀层发灰,发脆,弯曲时呈粉末状。含量达0.2g/L时,阴极电流效率显著下降,镀层呈黑色
有机杂质		镀层发脆,发黑或发亮,产生条纹,针孔等

表 3.1-5 各种杂质的去除方法

杂质种类	去 除 方 法
铁(Fe^{2+})	加1mL/L~2mL/L 30%双氧水,加温至60℃,搅拌1h~2h,调pH至5.5,保温1h~2h,静置过滤
铜(Cu^{2+})	调pH至3,以0.05 A/dm ² ~0.1 A/dm ² 电流密度电解处理,阴极用镀镍瓦楞铁板,处理时最好搅拌
锌(Zn^{2+})	调pH至6,加5g/L~10g/L碳酸钙至pH6.3,在70℃下不断搅拌1h~2h,静置1h,过滤。有时需反复处理,处理时镍盐会损失10%左右
铬(Cr^{3+})	在60℃时加入0.02g/L~0.1g/L保险粉,搅拌1h,调pH至5.0~5.5,静置过滤。加适量双氧水除去过量的保险粉
硝酸根(NO_3^-)	调pH至1~2,增大阳极面积,在高电流密度下电解,然后逐步降低到0.2 A/dm ² ,将NO ₃ ⁻ 还原为NH ₄ ⁺ ,至溶液正常为止
有机杂质	有机杂质一般按定期处理方法加双氧水、活性炭联合处理。除动物胶可加0.03g/L~0.05g/L单宁酸,5min~10min后产生絮状沉淀,静置过滤。也可再加活性炭处理以除去过量单宁酸

(六) 常见故障及纠正方法

常见故障及纠正方法见表 3.1-6。

表 3.1-6 常见故障及纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
镀层起泡、起皮	<ul style="list-style-type: none"> ① 镀前处理不良 ② pH 不正常 ③ 阴极电流密度过高而温度太低 ④ 金属杂质或有机杂质的影响; 检查镀液中杂质, 用相应方法处理
镀层有针孔、麻点	<ul style="list-style-type: none"> ① pH 不正常 ② 防针孔剂少, 需适量补充 ③ 金属杂质或有机杂质的影响
镀层粗糙, 有毛刺	<ul style="list-style-type: none"> ① 镀液里有阳极泥渣, 或其他悬浮物, 过滤溶液, 检查阳极袋 ② 零件入槽前有固体污物
镀层色暗, 零件凹部呈灰黑色	<ul style="list-style-type: none"> ① 铜等金属杂质的影响 ② 镍盐浓度高, pH 值高, 温度高而电流密度低
镀层发花与发雾	<ul style="list-style-type: none"> ① 镀液被油或有机物污染 ② 镀件入槽前表面有膜, 可浸入 10% 的硫酸中去膜 ③ 十二烷基硫酸钠溶解不好或添加不当 ④ 主盐浓度过高或硼酸过低
镀液正常, 但零件孔隙处有光亮条带	孔眼缝内的抛光膏或其他油污未除尽
镀层结晶粗大	<ul style="list-style-type: none"> ① 温度过高而电流密度低 ② 镍盐浓度高而电流密度低 ③ pH 过低
阳极发生钝化	<ul style="list-style-type: none"> ① 阳极电流密度过大 ② 氯化物含量低
阴极电流效率低甚至镀不出镀镍层	铬酸、硝酸根等氧化性物质的影响

(七) 阳极

镀镍所用的镍阳极纯度应在 99% 以上。比较适宜镀镍的阳极有以下几种。

1. 含碳镍阳极

它是在熔融的电解镍中加入 0.25%~0.35% 的碳和 0.25%~0.35% 的硅铸造而成,溶解性能良好。

2. 含氧镍阳极

它是在熔融的电解镍中加入 0.25%~1.0% 的氧化镍铸造而成,溶解性能良好。

3. 含硫镍阳极

镍阳极中含有 0.01%~0.15% 的硫,这种阳极有良好的溶解性能,可在大电流密度条件下操作。

三、光亮镍

(一) 光亮剂

瓦特镀镍液中沉积的镀层是木色的,需经机械抛光,表面才会变得光亮,而光亮镀镍工艺可直接沉积出外观镜面光泽平整的镍层。方法是在普通的镀镍液中,加入适量的光亮剂就可以达到目的。

镀镍光亮剂可分为以下两类。

1. 第一类光亮剂(初级光亮剂)

第一类光亮剂具有显著的降低镀层晶粒尺寸的作用,使镀层产生柔和光泽,但不能产生镜面光泽。镀层的延展性好,使镀层产生了压应力,抵消了一般镍层中常有的拉应力。

第一类光亮剂有糖精($C_7H_5NSO_3$)、苯磺酸($C_6H_5SO_3$)、苯亚磺酸($C_6H_5SO_2$)等。

2. 第二类光亮剂(次级光亮剂)

第二类光亮剂能使镀液具有良好的平整能力,与第一类光亮剂配合使用,能获得镜面光泽的镀层。

第二类光亮剂有二氯乙醛($C_2H_4Cl_2$)、香豆素($C_9H_6O_2$)、丁炔二醇($C_4H_6O_2$)等。

(二) 光亮镀镍工艺规范

光亮镀镍工艺规范如表 3.1-7 所示。

表 3.1-7 光亮镀镍工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	常用光亮镀镍			高平整性 光亮镍	滚镀光 亮 镍
	1	2	3		
硫酸镍($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)	250~300	300~350	250~300	250~300	200~250
氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	30~50		30~60	30~50	
氯化钠($NaCl$)		10~15			17~20
无水硫酸镁($MgSO_4$)					20~25
硼酸(H_3BO_3)	35~40	35~40	35~50	35~40	37~40
糖精($C_{10}H_{16}(CONHSO_2)_2$)	0.8~1.0	0.8~1.0	0.6~1.0	0.6~1.0	0.5~1.0
1,4-丁炔二醇($C_4H_6O_2$)	0.4~0.5	0.4~0.5	0.3~0.5	0.3~0.5	
香豆素($C_9H_6O_2$)				0.1~0.2	
十二烷基硫酸钠 ($C_{12}H_{25}NaSO_4$)	0.05~0.15	0.05~0.10	0.05~1.0	0.05~0.15	$CdCl_2$ 0.005~0.01
pH	4.0~4.6	4.0~4.5	3.8~4.4	3.8~4.6	5.4~5.6
温度(°C)	40~50	50~55	50~65	45~55	20~30
电流密度(A/dm ²)	1.5~3.0	1.5~3.0	2~5	2~4	0.5~1.0
阴极移动或空气搅拌	需要	需要	需要	需要	滚镀

(三) 半光亮镍工艺规范

在普通镀镍(暗镍)液中,加入适量的不含硫的次级光亮剂,所获得的镍层即为半光亮镍。半光亮镍外观如同装饰镍。镀半光亮镍的主要目的是在其镀层上再镀光亮镍或三层镍,达到既有美丽的外观,又有高耐腐蚀性能的目的。

半光亮镍工艺规范如表 3.1-8 所示。

表 3.1-8 半光亮镀镍工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	240~280	280~300	250~300
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	45~60	30~40	30~40
硼酸(H_3BO_3)	30~40	35~40	35~40
香豆素($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$)		0.15~0.30	
甲醛(HCHO)		0.15~0.20	
1,4-丁二醇($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)			0.2~0.3
十二烷基硫酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$)	0.01~0.02	0.1	0.01~0.02
醋酸(CH_3COOH)			1~3
pH	4.0~4.5	3.8~4.2	4.0~4.5
温度(℃)	15~50	55~60	45~55
电流密度(A/dm^2)	3~4	3~4	2~3
搅拌	阴极移动或空气搅拌	阴极移动	阴极移动

(四) 光亮镀镍常见故障及纠正方法

光亮镀镍常见故障及纠正方法如表 3.1-9 所示。

表 3.1-9 常见故障及纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
镀层发脆、起泡、形变或镀铬起皮	<ul style="list-style-type: none"> ① 有机杂质多 ② 金属杂质多,查清杂质,用相应的方法去除 ③ pH 过高,而且硼酸的含量低
零件凹处光亮度差或发黑	<ul style="list-style-type: none"> ① 电流密度太低或温度太高 ② pH 值过低 ③ 铜、锌杂质多 ④ 有机杂质多
镀层有针孔	<ul style="list-style-type: none"> ① 十二烷基硫酸钠少 ② 有机杂质多 ③ 铁杂质过多 ④ 阳极泥的影响,需改进阳极套 ⑤ 基体或中间镀层有针孔

续 表

故障现象	产生原因及纠正方法
镀层易烧焦	① 硫酸镍或硼酸含量低 ② 温度低 ③ pH 太高
镀层上发生分层现象	有断电现象;检查电路、挂具,中途不应取出镀件,防止双性电极
镀层粗糙	① 镀液有有机杂质,应过滤 ② 基体有污物 ③ 电流密度过大
镀层光亮度不足	① 电流密度过小 ② pH 或温度不当
镀铬后镀铬层发花或镀不上铬层	① 糖精太多 ② 镀铬后清洗不良 ③ 镀后或机械抛光后放置过久
镀液的整平作用差	① 镍的含量低 ② 温度低 ③ 电流密度小
阴极电流效率很低,镀层呈灰色	硝酸根或六价铬离子的影响

四、高硫镍

高硫镍属于光亮镍,其工艺与光亮镍相似,差别只在于采用了含硫量较高的添加剂。苯亚磺酸钠是国内常用的含硫添加剂,当添加量为 4 mL/L~8 mL/L 时,镀层含硫量为 0.2%~0.3%。高硫镍的硫含量一般为 0.12%~0.25%,有较高的电化学活性,它和半光亮镍、光亮镍之间均有很好的结合力。高硫镍主要用于高耐蚀性多层镍的中间镀层。高硫镍工艺规范如表 3.1 10 所示。

表 3.1 10 高硫镍工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	320~350	300	280~320	280~320
氯化钠(NaCl)	12~15			
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)		40	35~45	50~60
硼酸(H ₃ BO ₃)	35~45	40	35~45	40~45
苯亚磺酸钠	0.5~1	0.2		
十二烷基硫酸钠	0.05~0.15	0.05~0.1		
糖 精	0.8~1		1~2	
1,4-丁炔二醇	0.3~0.5		NS-32 10~12(ml/L)	HS 高硫镍剂 8~12(ml/L)
pH	2~2.5	3~3.5	4~4.6	4.0~4.8
温度(°C)	45~50	40~50	40~45	52~58
电流密度(A/dm ²)	3~4	3~4	1.5~2.0	2~6
时间(min)	2~4	2~3	2~3	<2

五、多层镍

单层光亮镍对钢铁件的防腐蚀性能较差。镍层多孔,而且镍的电极电位比铁基体正,当镍镀层与铁基体构成腐蚀微电池时,铁作为阳极很容易受到腐蚀。为防止基体受到腐蚀,开发了双层镍电镀技术、三层镍电镀技术和镍封等工艺。

(一) 双层镍

双层镍工艺是在基体上镀一层无硫或少硫(0.005%以下)的半光亮镍,电位校正;再镀一层高硫镍,电位较负。两层之间的电位差可达到 120 mV~160 mV。在腐蚀过程中,光亮的高硫镍层为微电池阳极,而无硫的半光亮镍层为阴极,故不受腐蚀,腐蚀在光亮镍层横向扩展,不穿过半光亮镍层达到基体,明显地提高了体系的抗腐蚀能力。为了更好地达到防腐蚀的目的,往往在双层镍

镀铬层上形成大量微孔,一般为 10 000~30 000 个孔/cm²,形成微孔铬。大量微孔的存在,在很大程度上消除了铬层中的巨大内应力,减少了应力腐蚀。特别是大量微孔将下面的镍层暴露出来,铬层为阴极、镍层为阳极,在腐蚀介质作用下,腐蚀几乎全在镍层上进行。有效地保护了基体不受腐蚀,如采用厚铜-薄镍-微孔铬的镀层,效果将更好。

镍封的工艺规范如表 3.1-12 所示。

表 3.1-12 镍封的工艺规范

溶液组成与工艺条件	含量 (g/L)
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	350~380
氯化钠(NaCl)	12~18
硼酸(H ₃ BO ₃)	40~45
糖精(C ₆ H ₅ COSO ₂ NH ₂)	2.5~3
1,4-丁炔二醇(C ₄ H ₆ O ₂)	0.4~0.5
聚乙二醇	0.15~0.2
氧化硅(<0.5 μm)	50~70
pH	4.2~4.6
温度(°C)	55~60
电流密度(A/dm ²)	3~4
搅拌	压缩空气
电镀时间(min)	3~5

六、氨基磺酸盐镀镍

氨基磺酸盐镀镍沉积速度快,容易得到低应力镀层。控制电流密度和温度,加入适量糖精和钴盐,可以使镀镍层的内应力降至很低。

氨基磺酸盐镀镍工艺规范如表 3.1-13 所示。

表 3.1-13 氨基磷酸盐镀镍的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
氨基磷酸镍 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO})_2$	450	270~330	650~780	300~450
硼酸 (H_3BO_3)	30	30~45	36~48	30~45
氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)		15~30	6~18	0~15
湿润剂	0.05			
pH	3.5~5.0	3.5~4.2	4.0	3.5~4.5
温度(°C)	38~60	25~70	60~70	40~60
电流密度(A/dm ²)	2~16	2~14	5~80	2~5

七、其他类型的暗镍

(一) 氯化物镀镍

此类镀液中只含氯化镍与硼酸,它的电导率高,分散能力好,镀层结晶细密,较硬、光滑,但镀层应力较高,延展性较差。

氯化物镀镍主要用于修复磨损零件和电铸等方面。

(二) 硫酸盐-氯化物镀镍

此类镀液中含有几乎等量的硫酸盐和氯化物,所得的镀层性能介于瓦特镀镍层与氯化物镀镍层之间。镀层结晶细密、平滑,易于抛光不易产生针孔,延展性也比氯化物镀镍层好。

(三) 全硫酸盐镀镍

该镀液中只含有硫酸镍与硼酸,可以采用不溶性阳极(通常使用铅阳极),此类镀液在电镀管状零件内壁时采用。

上述三种镀镍工艺如表 3.1-14 所示。

表 3.1-14 几种镀暗镍工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	氯化物镀镍	硫酸盐 氯化物镀镍	全硫酸盐镀镍
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)		195	300
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)	300	171	
硼酸(H ₃ BO ₃)	30	40	40
温度(°C)	55~70	46	46
pH	2.0	1.5	3~5
电流密度(A·dm ²)	2.5~10	2.5~10	2.5~10

八、黑镍

电镀黑镍层有很强的光吸收性能,因此,黑镍镀层常用于办公用品、照相机、精密仪器等。但黑镍层耐磨抗蚀性能较差,所以镀后往往在黑镍上涂油、上蜡或罩漆。

电镀黑镍工艺规范如表 3.1-15 所示,滚镀黑镍工艺规范如表 3.1-16 所示。

表 3.1-15 电镀黑镍工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	70~100	100~120	100	
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)				75
硫酸锌(ZnSO ₄ ·7H ₂ O)	40~50	22~25	22	
硫酸铵[(NH ₄) ₂ ·SO ₄]			15	
硫氰酸铵(NH ₄ SCN)	25~35			
氯化铵(NH ₄ Cl)				30
硫酸镍铵[NiSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O]	40~60			
硫氰酸钾(KSCN)		30~35		
硫氰酸钠(NaCN)			15	15

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	1
硼酸(H_3BO_3)	25~35	20~30		
硫酸钠(Na_2SO_4)		20~25		
氯化锌($ZnCl_2$)				30
pH	4.5~5.5	5.8~6.2	5.5~6.0	3.5~5.5
温度($^{\circ}C$)	30~36	18~30	26~32	室温
电流密度(A/dm^2)	0.1~0.4	0.1~0.15	0.2	0.15

表 3.1-16 滚镀黑镍工艺规范

溶液组成与工艺条件	含量(g/L)
氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	67.5
氯化铵(NH_4Cl)	67.5
氯化钠($NaCl$)	22.5
氯化锌($ZnCl_2 \cdot 7H_2O$)	11.25
酒石酸钾钠($NaKC_4H_4O_6 \cdot 1H_2O$)	11.25
温度($^{\circ}C$)	24~30
pH	6.0~6.3

电镀黑镍时应注意：① 工件要接通电源后入槽，中途不能断电；② 挂具使用 2~3 次后，应退去镀层再用；③ 一些零件应先镀铜，再镀锌，效果更好；④ 镀黑镍镀液可以采用加润湿剂和阴极移动来防止泛白点。

第二节 镀 铬

一、电镀铬的特点

(一) 镀层的性质及用途

铬是一种略带蓝色的银白色金属。按照它的标准电位位置而

言应该是活泼金属,它的腐蚀化学性能应该与铁相似,但实际情况是铬显示出与非活泼金属一样的性能。

铬在空气中表面很容易发生钝化,生成一层很薄的致密氧化膜,表现出很好的化学稳定性。在碱液、硝酸、硫酸、硫化物以及许多有机酸中均不发生作用,即使是加热到 500℃,铬的性能仍很稳定。实际上只有盐酸和热硫酸才能侵蚀铬,它在大气中不生锈不变色。铬的良好耐腐性还由于它的浸润性很差,表现出憎水憎油的性质。

电镀铬的硬度很高,可以在很大范围内变化。电镀铬的高硬度是由它的组织条件决定的,铬加热到 350℃时,它的硬度没有变化。电镀铬对机械摩擦呈现很好的耐磨性,这种耐磨性并不一定必然由高硬度所致,除了高硬度以外,铬与其他金属的低摩擦系数也是导致铬呈良好耐磨性的重要原因,几种不同金属表面的动静态摩擦系数如表 3.2-1 所示。

表 3.2-1 几种不同金属表面的摩擦系数

金属种类	摩擦系数	
	静止摩擦	滑动摩擦
铬与铬	0.14	0.12
铬与巴氏合金	0.15	0.13
铬与钢	0.17	0.16
钢与巴氏合金	0.25	0.20
巴氏合金与巴氏合金	0.34	0.19
钢与钢	0.30	0.20

铬的反射能力在可见光范围内约为 65%,居于银 88%和镍 55%之间。但是由于铬不变色,所以它的反射能力能长时期保持不变,这是银和镍无法与它相比的。铬的蓝白色非常悦目,能长期保持光泽。

电镀铬按用途可分为两大类。一类是防护装饰性镀铬,另一类是功能性镀铬。功能性镀铬按其应用范围的不同,可分为硬铬、松孔铬和黑铬等。

(二) 电镀铬的特点

(1) 以六价状态沉积铬的电镀液配方非常简单,只需加主盐铬酐(CrO_3),硫酸(作为催化剂)和为了提高阴极电流效率和改善镀液性能的添加剂。

(2) 铬酐是电镀铬的惟一主盐,镀层中的铬金属完全由铬酐中的铬离子提供,而且铬酐中的铬与氧的亲合力很强(铬与氧结合牢固),要电解铬很困难,所以阴极电流效率很低,而且需要大电流密度。在只含铬酐与硫酸的电镀液中,阴极电流效率只有12%。为了提高电流效率,早期研制的添加剂可使阴极电流效率提高到16%,近年来国内外研制的镀铬有机物添加剂,如HCR25、HEEF25等,可使阴极电流效率达到25%,虽然电流效率仍然很低,但已经是目前镀铬的最好添加剂了。

(3) 由于电镀铬不能用铬或铬合金板做阳极,而采用铅-锡、铅-锑或铅-锡-铋做不溶性阳极,又因铬为变价金属以及含有含氧酸,所以电镀铬的电镀过程非常复杂,以致使电沉积铬的机理目前尚无统一认识。由于铬以不同价态进入镀液以及采用铅-锡等不溶性阳极,会使镀液成分发生很大变化,实际操作过程中镀液难以控制,相对其他电镀金属或合金而言,故障出现较多。

(4) 镀铬电解液的分散能力很低,对于形状复杂的镀件,要想取得均匀一致的镀层或加厚镀层,都是比较困难的。生产中常采用加防护阴极和辅助阳极等措施,来获得质量良好的铬镀层。

(5) 工业规模电镀铬通常是从铬酐(CrO_3)的水溶液里沉积出来的,铬以六价态 Cr^{6+} 出现,六价态 Cr^{6+} 对环境会造成十分严重

的污染。因此,在电镀铬时应严格控制 Cr^{6+} 的排放。

(三) 电镀铬过程中的特异现象

(1) 随主盐铬酐的浓度升高,阴极电流效率会降低。

(2) 随电流密度升高,阴极电流效率会提高。

(3) 随镀液温度的升高,电流效率会下降。

(4) 在施镀过程中对电镀液进行搅拌,阴极电流效率会下降,甚至完全不能镀铬。

以上这些特异现象与电镀铬的机理密切相关。

二、镀铬溶液类型及电镀工艺

(一) 镀铬溶液类型

镀铬生产中主要使用铬酐溶液,纯铬酐溶液不能实现沉积铬的目的,只能电解水,在阴极上析出氢,阳极上析出氧。铬酐溶液中必须有阴离子催化剂。用 SO_4^{2-} 作催化剂的是普通镀铬;用 SO_4^{2-} 和 SiF_6^{2-} 作催化剂的镀铬溶液叫复合镀铬;用 SrSO_4 和 K_2SiF_6 作催化剂的镀铬溶液叫自动调节镀铬。除此以外,还有快速镀铬,四铬酸盐镀铬,三价铬镀铬等。

各种镀铬溶液的性能和镀层性能如表 3.2-2 所示。

1. 普通镀铬

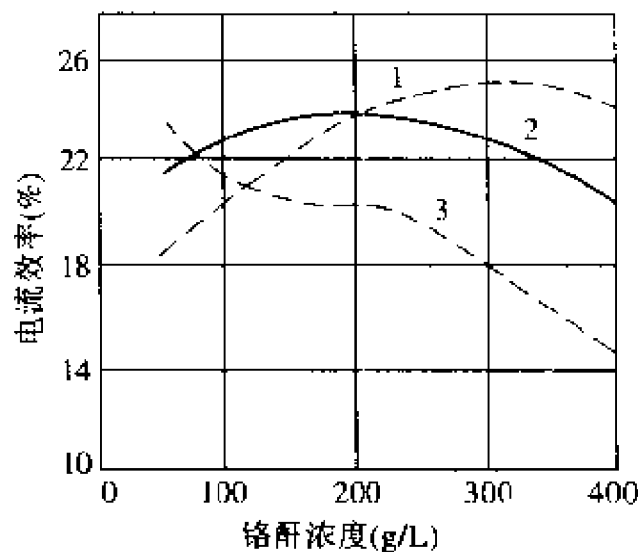
普通镀铬是采用 SO_4^{2-} 作催化剂的镀铬工艺,电流效率在 8%~13% 之间。镀层光亮,抛光性能也比较好,硬度为 600 HV~900 HV。镀液对设备的腐蚀性较小,与复合镀铬相比深镀能力较差,但受铁杂质影响较小,镀液容易维护,应用面也较广。

普通镀铬液中铬酐浓度在 150 g/L~350 g/L 之间,按铬酐浓度可分低、中、高三种。

13%)。随着各类添加剂的开发与应用,这类镀液的应用逐渐减少。

2. 复合镀铬

复合镀铬液是由铬酐和硫酸及氟硅酸两种催化剂组成,故称复合镀铬。该镀液的优点是电流效率高(22%~25%),光亮电流密度范围宽、覆盖能力好。氟硅酸的存在可降低铬析出的电流密度,又有活化作用,短时间断电镀层不会钝化,可继续重新启镀而不会使镀层起皮。复合镀铬适用于镀装饰铬、硬铬以及小零件的滚镀铬。它的缺点是腐蚀性强,镀槽、阳极都必须采取相应的防腐蚀措施。不同催化剂浓度时的电流效率与铬酐浓度的关系如图 3.2-1 所示。



1—2.0% H₂SiF₆; 2—1.4% HF; 3—1.2% H₂SO₄

图 3.2-1 不同催化剂浓度时的电流效率与铬酐浓度的关系

3. 自动调节镀铬

自动调节镀铬液是由铬酐、硫酸锶(SrSO₄)和氟硅酸钾(K₂SiF₆)组成。它以 SrSO₄ 代替 H₂SO₄,以 K₂SiF₆ 代替 H₂SiF₆,其优点是根据难溶盐的溶度积原理,镀液中的 SO₄²⁻ 和 SiF₆²⁻ 的

浓度保持不变,即能达到自动调节催化剂的作用。

4. 快速镀铬

所谓快速镀铬,是在标准电镀铬溶液中加入硼酸(H_3BO_3)和氧化镁(MgO),这时可以使用很高的电流密度,从而提高了铬沉积速度,故称快速镀铬,比标准电镀铬电流效率也有所提高(18%~20%)。镀层结合力强,内应力小。

5. 四铬酸盐镀铬

这种镀液除了含有铬酐和硫酸以外,还加有氢氧化钠和氟化钠,铬酐在碱性溶液中形成四铬酸盐($\text{Na}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$)。四铬酸盐镀铬得到的镀层不光亮,呈灰色,但抛光性较好,均镀能力强,电流效率可达25%以上,沉积速度快。但这种镀液只有在室温下才稳定,最好将施镀温度控制在 23°C 以下。另外镀层硬度低,不能作耐磨铬。

6. 三价铬镀铬

三价铬镀铬液是以可溶性的三价铬盐为主盐,如三氧化二铬(Cr_2O_3),硫酸铬 $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$,氯化铬(CrCl_3)等,加入络合剂、缓冲剂、润湿剂等添加剂组成。镀层外观没有六价铬镀层光亮,但类似抛光后的不锈钢。三价铬镀铬的优点是毒性小,只有六价铬毒性的百分之一,污水处理简单,可在室温下施镀,深镀能力好。但是镀层内应力较大,不适宜镀厚铬层,目前只能应用于装饰性镀铬。

(二) 电镀工艺

各类镀铬工艺规范如表 3.2~4 所示,三价铬镀铬工艺规范单独列于表 3.2-5 中。

表 3.2-4 各种常规镀铬工艺规范

溶液组成(g/L)与 工艺条件	普通镀铬			铬酸-氟化物 硫酸镀铬				四铬酸盐 镀铬	快速 镀铬	
	低浓度	中浓度		高浓度	复 镀	合 铬	自动调 节镀铬			滚镀 铬
		1	2 (标准)							
铬酐(CrO ₃)	150~180	250~280	250	300~350	250	250	250~300	300~350	350~400	180~250
硫酸(H ₂ SO ₄)	1.5~1.8	2.5~2.8	2.5	3.0~3.5	1.5	1.5	0.3~0.6	0.3~0.6	1.5~2	1.8~2.5
氟硅酸(H ₂ SiF ₆)					5		3~4			
氟硅酸钾(K ₂ SiF ₆)						20				
硫酸锶(SrSO ₄)						6~8				
氢氧化钠(NaOH)									50	
氧化铬(Cr ₂ O ₃)									6	
硼酸(H ₃ BO ₃)										8~10
氧化镁(MgO)										4~5
装 饰 铬	温度(C)	55±2	48~53	48~55	45~55	50~60	35	20~45	35~50	
	电流密度(A/dm ²)	30~40	15~30	15~35	25~40	25~40	—	20~90	30~45	
硬 铬	温度(C)	55±2	55~60	55~60	55~60	55~62			55~60	
	电流密度(A/dm ²)	40~60	30~45	50~60	50~80	40~80			40~80	

酞和催化剂(工业铬酞常含有 0.4% 的硫酸应计算在内)。不断搅拌使铬酞完全溶解,稀释至总体积;最后加入规范量的添加剂。

新配镀液必须电解后才能试镀,电解条件是阴极面积与阳极面积之比为 5:1,阴极电流密度为 $5 \text{ A/dm}^2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$,温度: $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$,时间: 2 h~4 h。

(四) 镀铬液成分及工艺参数的影响

1. 铬酞

铬酞浓度可在 $150 \text{ g/L} \sim 350 \text{ g/L}$ 范围内变化。铬酞浓度低,电流效率高,分散能力好,同时还可以减少带出铬酞量。但是,铬酞浓度低、电导率小,槽端电压高。反之,铬酞浓度高,镀液的电导率高,槽端电压低,但分散能力差,镀铬层硬度降低,铬酞带出量增多。如加入添加剂,则铬酞浓度的影响降为次要地位。针对铬酞浓度高低的优缺点,在选择铬酞浓度时,应根据镀液用途和镀件形状的复杂程度等来决定。不同铬酞浓度镀液的性能比较如表 3.2-6 所示。

表 3.2-6 不同铬酞浓度的镀液性能比较

性能 溶液	铬酞浓度 (g/L)	电流效率 (%)	分散能力 (%)	工作 范围	镀层性质	零件带 出损失	适用范围
低浓度	80	18~22		较宽	有网纹、硬度较高	少	装饰、硬铬
中 浓 度		15~16	50	较窄	有网纹、硬度高	较少	镀硬铬
	标准铬	250	10~13	65	较宽	有网纹、硬度高	中等
高浓度	350	8~12	85	较宽	网纹少,较软	较多	装 饰

铬酞浓度可用测量密度的方法来估算。镀液密度与铬酞含量列于表 3.2-7 中。

表 3.2 7 铬酐含量与镀液密度和波美度的关系(15℃)

镀液密度 (g/cm ³)	波美度	铬酐含量 (g/L)	镀液密度 (g/cm ³)	波美度	铬酐含量 (g/L)
1.01	1	15	1.17	21.6	243
1.02	3	29	1.18	22.5	257
1.03	4.3	43	1.19	23.5	272
1.04	5.2	57	1.20	24.5	286
1.05	7	71	1.21	25.5	300
1.06	8.5	85	1.22	26.5	316
1.07	9.5	100	1.23	27.5	330
1.08	11	114	1.24	28	345
1.09	12	129	1.25	29	360
1.10	13.5	143	1.26	30.2	375
1.11	14.5	157	1.27	31.2	390
1.12	16	171	1.28	32.1	415
1.13	17	185	1.29	33	422
1.14	18	200	1.30	34	438
1.15	19	215	1.31	34.8	455
1.16	20	229			

2. 硫酸

硫酸在镀铬中起催化作用,溶解碱式铬酸盐胶膜,使铬能顺利沉积在阴极上。在普通镀铬液中,硫酸含量的多少要与铬酐含量相匹配,应控制在 $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4^{2-} = 80 \sim 120 : 1$ 的范围内。实验表明,当 $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4^{2-} = 100 : 1$ 时阴极电流效率最高;当 $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4^{2-} > 100 : 1$ 时,镀液的覆盖能力较好,但沉积速度和光亮度有所下降;当 $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4^{2-} < 100 : 1$ 时,虽然镀层的光亮度有所增加,但镀液的分散能力和电流效率降低,镀层的裂纹增加;当 $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4^{2-}$ 接近 $50 : 1$ 时,镀液的电导率显著降低,电流效率也明显下降,分散能力恶化;当 $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4^{2-} > 200 : 1$ 时,镀层出现

黑色条纹,或生成棕色斑点。

硫酸对阴极反应的影响如表 3.2-8 所示。

表 3.2-8 硫酸对阴极反应的影响

硫酸浓度	阴 极 反 应			电流效率
	氢气的析出	三价铬的形成	铬的沉积	
无	大量	无	无	零
很少	主要	较少	很少	很低
适当	急剧减少	较少	大大增加	提高
继续增加	继续减少	显著增加	减少	降低

如镀液中硫酸含量过高,可加入碳酸钡沉淀过多的硫酸。每 2 g 碳酸钡可使 1 g 的硫酸沉淀。

3. 氟硅酸

氟硅酸根离子(SiF_6^{2-})在电极反应过程中的作用与硫酸根离子相似。氟硅酸的最大优点是可以使阴极电流效率提高到 20% 左右,光亮度提高,光亮电流密度范围加宽;另一个优点是氟硅酸对铬层有活化作用,短时断电,继续复镀镀层结合力不受影响,所以滚镀铬加入适量的氟硅酸是必要的;另外氟硅酸还可以提高镀液的分散能力。它的主要缺点是腐蚀性强,镀槽和阳极都要有足够的防腐蚀能力。

4. 三价铬

铬酐和硫酸是镀铬的必要条件,一定量的三价铬的存在是镀铬的充分条件。低浓度镀液应含有三价铬 0.5 g/L~1.5 g/L;中浓度镀液应含三价铬 2 g/L~4 g/L;高浓度镀液应含三价铬 3 g/L~7 g/L。若三价铬含量低,沉积速度慢,镀层硬度低,覆盖能力差;三价铬含量高,镀层光亮度低而且粗糙,光亮电流密度范围变小。

新配制的镀铬液,在正式生产前必须用大阴极小阳极电解一

段时间,生成适量的三价铬。若镀液中三价铬含量过高,可采用电解法使三价铬 Cr^{3+} 变成六价铬 Cr^{6+} ,方法是用细铁棒做阴极,阳极面积大于阴极面积 10~30 倍,阳极电流密度为 $1.5 \text{ A/dm}^2 \sim 2 \text{ A/dm}^2$,通电处理 1 h,可氧化三价铬 0.3 g 左右。

5. 添加剂

添加剂在镀铬工艺中十分重要,特别是近年来国内外研制的有机物添加剂。它可以降低铬酐浓度,降低施镀温度和电流密度,而电流效率可提高到 25% 左右;它改善了镀液的性能,提高了镀液的分散能力和覆盖能力,提高镀液的电导率,降低了槽端电压。

6. 阴极电流密度和镀液温度

在镀铬工艺中,电流密度和镀液温度有密切关系,对镀液性能(分散能力、阴极电流效率)和镀层性质(光泽、硬度、网纹等)有很大影响。电流密度和镀液温度是电镀铬中两个最重要的工艺参数。

通常,装饰铬采用较低的温度和电流密度;硬铬则用中温和大电流密度;而乳白铬采用高温和低电流密度。

(1) 对电流效率的影响。阴极电流效率随电流密度升高而增加,随镀液温度升高而降低,这是镀铬液不同于其他电镀液的特异现象。分别如图 3.2-2 和图 3.2-3 所示。

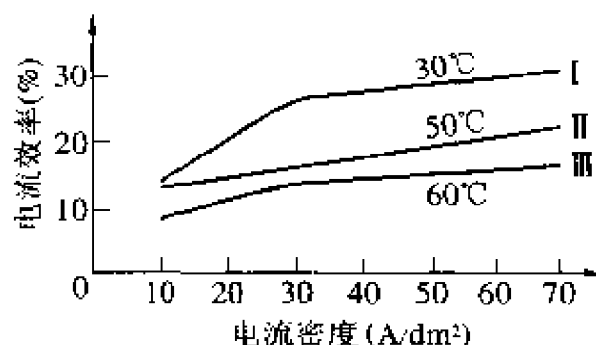
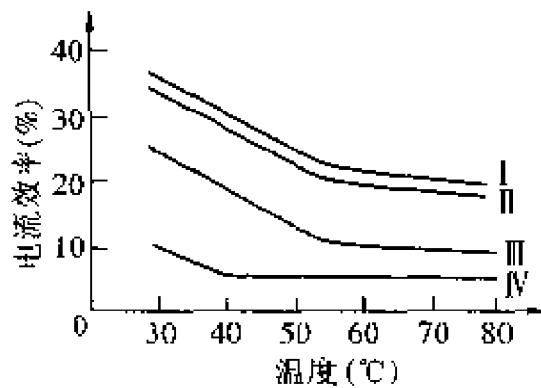


图 3.2-2 电流密度对电流效率的影响



I D_K 80 A/dm²; II D_K 60 A/dm²;
 III D_K 30 A/dm²; IV D_K 15 A/dm²

图 3.2-3 槽液温度对电流效率的影响

(2) 对镀液分散能力的影响。在一定范围内提高电流密度和温度,则分散能力相对提高;温度保持不变,提高电流密度也能提高镀液的分散能力,若电流密度保持不变,提高温度则会导致分散能力下降。一般说来,提高温度降低电流密度,网状裂纹相应减少,镀层耐腐蚀性能提高。

(3) 对镀层光亮度的影响。电流密度和温度与镀层光亮度密切相关。图 3.2-4 是标准镀铬液中电流密度和温度与光亮度的关系。图 3.2-5 是几种代表性镀液的光亮范围。

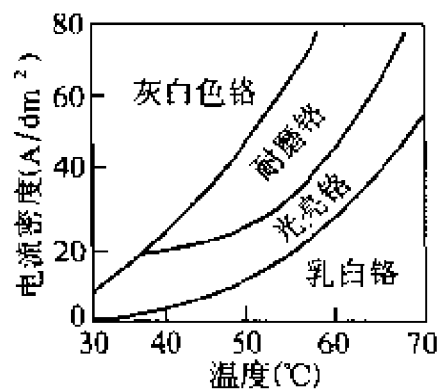


图 3.2-4 标准镀铬液电流密度、温度与光亮范围的关系

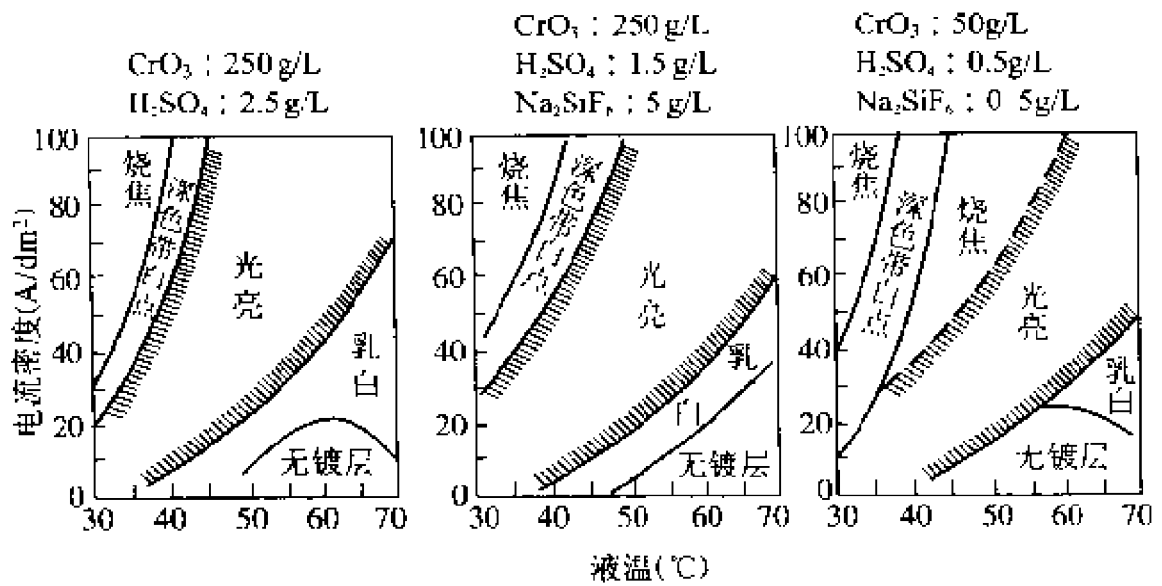


图 3.2-5 几种代表性镀液的镀铬层的光亮范围

(4) 对镀层硬度和耐磨性的影响。硬度和耐磨性是镀层的重要性能。硬度对长期保持良好的光泽以及不被轻易擦伤有很大作用,而耐磨性是镀层寿命的先决条件,但必须指出,硬度和耐磨性不能相提并论,虽然两者之间有一定关系,但决非硬度越高,耐磨性越好。硬度高往往伴随着高脆性,在一定载荷下,镀层很容易发生破裂、脱落。

温度、电流密度和铬酐浓度对镀铬层硬度和耐磨性的影响如图 3.2-6 和图 3.2-7 所示。图中所示,标准镀液 55°C 60 A/dm² 时的最大硬度值为 1050 HV。在中等浓度镀液中,最高耐磨点温度为 60°C,而最高硬度点温度为 55°C。

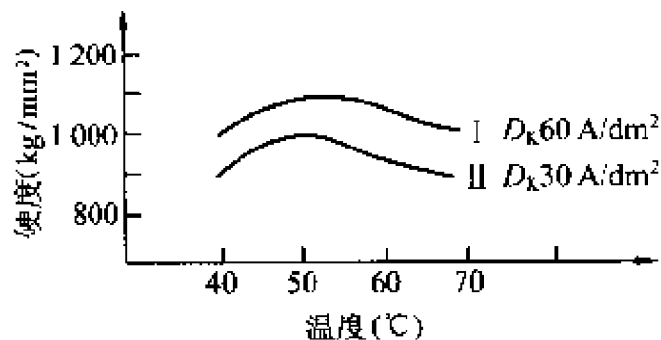


图 3.2-6 温度及电流密度与硬度关系

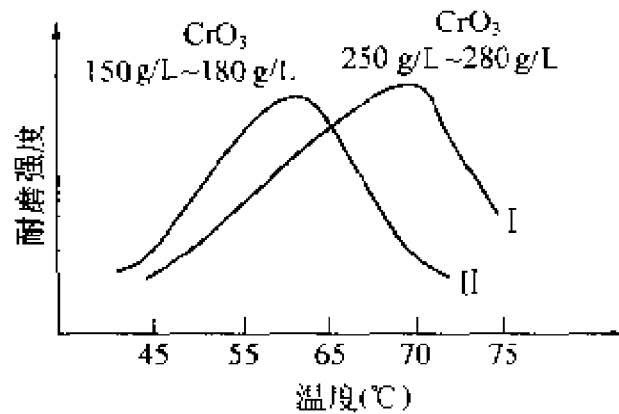


图 3.2-7 铬酐浓度及温度与耐腐强度关系

(5) 对铬层韧性的影响。铬镀层从本质上讲质脆,韧性差,低温大电流时密度更差。镀液温度为 65°C 时,在各种电流密度下都能获得韧性较好的镀层,而 $60\text{ A}/\text{dm}^2$ 时韧性与结合力均最佳,温度进一步升高,虽然改善了镀层韧性,但硬度则明显下降。

7. 杂质的影响及处理方法

镀铬的有害杂质是:铁、铜、锌以及氯离子与硝酸根等,会使光亮区变窄,覆盖能力下降,金属杂质可以用强酸性阳离子交换树脂进行处理,但实际应用很不方便。一般的做法是采取措施防止金属杂质的积累。

氯离子过多会使镀液覆盖能力下降。当氯离子含量超过 $0.1\text{ g}/\text{L}$ 时,使镀层网状裂纹明显增多;氯离子含量超过 $0.5\text{ g}/\text{L}$ 时,镀层与基体结合力明显下降,甚至脱皮,电流效率也明显下降;当氯离子含量超过 $0.7\text{ g}/\text{L}$,镀层发花、粗糙,光泽下降甚至发灰;当含量超过 $2.0\text{ g}/\text{L}$ 时,只能得到黑灰色无光泽的镀层。

硝酸根是镀铬中最有害的物质。当铬镀液中含有硝酸根时,电镀过程中随时都存在硝酸根在阴极上还原而严重影响铬在阴极上的沉积。当硝酸根含量为 $1\text{ g}/\text{L}$ 时,金属铬就很难在阴极上沉

积了,即使有铬的沉积,镀层也呈暗色甚至发黑,无实用价值。消除硝酸根的办法是首先用碳酸钡清除镀液中的所有硝酸,然后在温度 70℃ 左右和高电流密度条件下电解数昼夜,使硝酸根还原成氨气逸出。

三、防护装饰性镀铬

(一) 概况

防护装饰性镀铬是为了防止金属制品在空气中腐蚀生锈和美化产品的外观,也常用于非金属材料,最常见的是塑料制品。广泛应用于汽车、自行车、仪器仪表、家用电器以及日用五金等方面。

防护装饰性镀铬的特点是:所需铬镀层很薄,厚度只有 $0.25\ \mu\text{m}\sim 0.3\ \mu\text{m}$;其次,铬镀层对钢基体必须是阴极性镀层,所以需采用中间镀层才能使铬镀层呈现阴极镀层的性质,达到防腐蚀的效果;还要求镀层平滑、光亮、美观。

目前,防护装饰性镀铬分为一般防护装饰性镀铬和高耐蚀性防护装饰性镀铬。前者用普通镀铬液,适用于室内环境使用的产品;后者用特殊的工艺条件,改变铬镀层的结构,从而达到高耐蚀性,适用于室外或较严苛条件下的产品。

(二) 一般防护装饰性镀铬

装饰铬通常采用中等偏低的施镀温度,一般在 $50\pm 5^\circ\text{C}$ 范围。温度对镀层色泽有明显影响,温度偏低镀层灰暗;过高外观呈乳白色,且硬度和电流效率均降低;只有适当的温度才能获得硬度较高的光亮镀铬层。加入稀土添加剂,在低温下也能获得光亮度好的镀层。

镀铬的电流密度范围很宽,当温度固定以后,电流密度也要相应固定,并要随温度升降而增减,它们的对应关系为:

温度(℃)	阴极电流密度(A/dm ²)
30±5	5~10 (加入稀土添加剂)
40	10~20
45	15~30
50	20~35
55	30~50

如需镀 0.3 μm 的装饰铬,温度、电流密度与厚度的关系如表 3.2-9 所示。

表 3.2-9 温度、电流密度与厚度的关系

镀层厚度(μm)	镀液温度(℃)	电流密度(A/dm ²)	电镀时间(s)
0.3	45	10	230
0.3	45	30	55
0.3	50	20	130
0.3	55	30	70

镀液中铬酐的消耗主要是铬在镀件上的沉积、镀件带出和气体逸出形成的铬雾三方面组成。采用抑雾剂和多槽回收是减少铬酐损失和对环境污染的有效方法。

为了获得镜面光亮镀层,采用中间镀层的方法是必须的。在钢铁、锌合金、铝合金上镀铬必须采用中间镀层,如铜/镍/铬、镍/铜/镍/铬、半亮镍/光亮镍/铬、低锡青铜/铬等。铜和铜合金上镀装饰铬,可在抛光后直接镀铬,如果先镀一层光亮镍后再镀铬,可更耐腐蚀。

为保障镀液的覆盖能力和镀层的硬度及光亮度,镀铬所用电源一定要三相全波整流,不能使用波动太大的电源,施镀过程不准断电。

镀装饰铬应根据零件的复杂形状,必要时使用辅助电极。

(三) 高耐蚀防护装饰镀铬

在防护装饰性镍/铬或铜/镍/铬镀层体系中,多层镍的应用

显著提高了镀件的耐腐蚀性能。进一步研究发现,镍/铬镀层的耐蚀性,不仅与镍层的性质和厚度有关,同时在很大程度上还取决于铬层的结构特征。铬的电沉积与其他电镀工艺相比不仅槽液特殊,而且形成的金属铬的性质也有很大差异。如果在标准镀铬液中进行镀铬,虽然铬层厚度仅为 $0.25 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$,但由于内应力高,镀层表面仍会产生稀疏的粗裂纹。这不仅造成了镀铬层外观缺陷,更严重的是加速了底层的腐蚀。镀乳白铬可以无裂纹,但光亮性不好,不适于作装饰用。采用微孔铬或微裂纹铬能够显著改善铬层的抗腐蚀性能,这是通过一定的工艺方法,使铬层表面散布许多肉眼看不见的微裂纹或微孔隙,造成了腐蚀电流分散,使耐蚀性能大大提高。一般认为有 $300 \sim 800$ 条/ cm^2 裂纹或 $25\,000 \sim 30\,000$ 个/ cm^2 孔隙的铬层,具有良好的耐蚀性能。表 3.2-10 中给出了获得微孔铬或微裂纹铬的工艺方法。

表 3.2-10 产生微孔铬或微裂纹铬的方法

名称	代号	裂纹或孔发生源	应用情况
微孔铬	mp	<ul style="list-style-type: none"> ① 双层镍+镍封上镀普通铬 ② 铜+双层镍+普通铬经阴极电解 ③ 铜+镍+普通铬经机械方法如喷金刚砂粉 ④ 多层镍+三价铬镀铬,厚度小于 $0.3 \mu\text{m}$ 	<ul style="list-style-type: none"> ① 常用,国内有 ② 已用,国内开发 ③ 国外有应用 ④ 应用少
微裂纹铬	mc	<ul style="list-style-type: none"> ① 双层镍+高应力镍+普通铬 ② 多层镍+双层铬 ③ 多层镍+微裂纹铬(铬液中加硒盐等) ④ 多层镍+三价铬镀铬,厚度大于 $0.45 \mu\text{m}$ ⑤ 多层镍+普通铬经机械微划痕 	<ul style="list-style-type: none"> ① 常用,国内有 ② 不常用 ③ 不常用 ④ 不常用 ⑤ 国外有应用

1. 微孔铬(mp)

(1) 在镀光亮镍中,加入一些直径在 $0.01\ \mu\text{m}\sim 0.10\ \mu\text{m}$ 之间的不溶性非导电微粒,如硫酸钡(BaSO_4)、二氧化硅(SiO_2)等,在促进剂的作用下,用压缩空气激烈搅拌镀液,使固体微粒均匀地与镍共同沉积。镀铬时,在非导体微粒上镀不上铬,形成微孔铬层,从而可得到每平方厘米上有数万个孔的微孔铬。在镍封上的镀铬层以 $0.26\ \mu\text{m}$ 为宜,超过 $0.3\ \mu\text{m}$ 则耐蚀性下降。

(2) 普通装饰铬阴极电解溶液组成与工艺条件如下。

铬酐(CrO_3)	10 g/L \sim 20 g/L
硫酸(H_2SO_4)	2 mL/L \sim 3 mL/L
mp-1 添加剂	2 mL/L \sim 3 mL/L
温 度	65 $^{\circ}\text{C}\sim$ 70 $^{\circ}\text{C}$
阴极电流密度	0.2 A/cm $^2\sim$ 1 A/dm 2
时 间	0.3 min \sim 3 min
阳 极	不锈钢

影响微孔铬的主要因素是电流密度和电解时间。

2. 微裂纹铬(mc)

微裂纹铬制备的方法是在光亮镍的镀层上,再镀一层厚度约为 $1\ \mu\text{m}$ 的高内应力镍层,极易形成每厘米长度上 250 \sim 1 500 条均匀网状裂纹。在该基底上覆 $0.25\ \mu\text{m}$ 厚的普通装饰铬,就形成了微裂纹铬。

(四) 滚镀铬

滚镀铬适用于在体积较小,数量较多,而且难以悬挂的工件上镀装饰铬,它可以提高生产率、减轻劳动强度。

由于镀件与电极无固定的触点,施镀过程中将有相当部分的镀件瞬间断电,铬层又非常容易钝化,再通电时续镀将影响其覆盖能力及光亮度,所以滚镀铬液中加入适量的氟硅酸对镀层进行活化是必要的。滚镀铬工艺规范如表 3.2-11 所示。

表 3.2-11 滚镀铬工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
铬酐(CrO_3)	300~350	250~270	180~220	320~350
氟硅酸(H_2SiF_6)	5~6	3~5	5~7	4.5~5
硫酸(H_2SO_4)	0.6~0.9	0.5	0.5	0.5~0.6
温度($^{\circ}\text{C}$)	35~40	25~35	10~35	35~40
电流密度(A/筒)	200~250	250~300	200~300	600~800
装载量(kg)	1~3	1~3	1~3	3~5
时间(min)	30~40	30~40	30	30~40
滚筒转速(r/min)	1	1	1	1

滚镀铬的阴极是用金属网制成的圆形滚筒不停地转动使其内部镀件靠自重与金属网接触,通电电镀。近年来也有用离心式滚镀铬机的,目的是使镀件更好的与金属网状阴极接触。

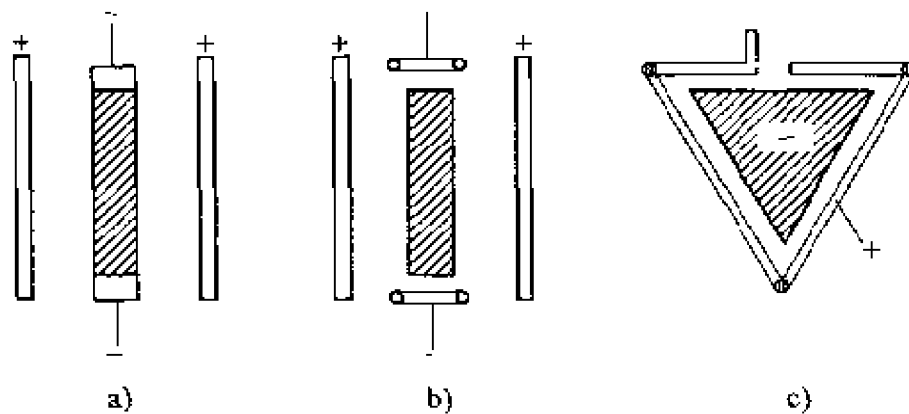
四、镀硬铬(耐磨铬)

(一) 概况

镀硬铬是一种功能性电镀,主要目的是利用铬的性质以提高机械零件的硬度、耐磨、耐温和耐蚀等性能。硬铬与装饰铬的镀层本质上是没有什么区别的,硬度也没有什么大的差别。镀硬铬一般都较厚,可以从几个微米到几十微米,有时可以达到毫米的量级。如此厚的铬层才能充分地体现铬的硬度和耐磨性,故称其为硬铬。各种零件镀硬铬适用厚度范围如表 3.2-12 所示。

表 3.2-12 各种硬铬层的适用厚度

名称	厚度(μm)
量具(卡板、塞规)及平面零件	5~40
切削刀具	2~3
铰刀、铣刀、钻头	3~8



a) 圆柱体两端加金属块保护阴极；b) 圆柱体两端使用金属丝保护阴极；
c) 具有棱角的工件使用金属丝保护阴极。

图 3.2-11 保护阴极

镀铬的阳极虽然不参与电极过程，但是镀液对阳极是有腐蚀的，特别是含有氟硅酸盐的镀液对阳极腐蚀更为严重。采用铅锡合金或铅铋合金阳极，虽然腐蚀有所缓解，但效果并不显著。近年来，有人采用铅(78%)锡(8%)铋(4%)合金做阳极，获得了较满意的结果。

(五) 镀硬铬工艺

1. 普通镀硬铬工艺规范

普通镀硬铬工艺规范见表 3.2-15 所示。

表 3.2-15 镀硬铬的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺规范	1	2	3	4	5	6
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		
硫酸铈(CeSO_4)				6~8		
硼酸(H_3BO_3)					3~10	
氧化镁(MgO)					4~5	
氢氧化钠(NaOH)						32

续表

溶液组成(g/L)与工艺规范		1	2	3	4	5	6
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($^{\circ}\text{C}$)	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($^{\circ}\text{C}$)	74~79	70~72			70~72	
	电流密度(A/dm^2)	25~30	25~30			25~30	

在普通镀硬铬工艺中,在较高温度($70^{\circ}\text{C}\sim 75^{\circ}\text{C}$)和较低电流密度下沉积的铬层呈乳白色,故称乳白铬。如若在乳白铬上再镀一层光亮硬铬,可达到耐磨耐蚀的双重目的,称为耐磨双层铬。

含有氟化物的镀铬溶液,虽然有较高的阴极电流效率,但对阳极腐蚀严重。近年来国内外开发的有机物添加剂如安美特的 HEEF25 和盛业的 HCR-25 等的使用,既保证了高的电流效率,又解决了阳极腐蚀问题。

2. HCR-25 有机添加剂镀硬铬工艺

HCR-25 有机添加剂镀硬铬工艺如表 3.2-16 所示。

表 3.2-16 HCR-25 电镀硬铬工艺

溶液组成(g/L)与工艺规范	工艺范围	最佳值
铬酐(Cr_2O_3)	150~300	250
硫酸(H_2SO_4)	1.5~3.0	25
HCR-25*	16~24(mL/L)	20 mL/L
温度($^{\circ}\text{C}$)	58~63	60
电流密度(A/dm^2)	20~70	60
阳、阴极面积比	>1.3	1.5
铬酸:硫酸	100:0.8~1.3	100:1

注: * 为南京盛业表面技术应用研究所研制,南京大驰科技有限公司经销。

HCR-25 不含氟化物,较好地解决了阳极腐蚀问题,不腐蚀低电流密度的阳极底材;显著地提高了阴极电流效率,使之可达 22%~27%;镀层光亮细密,与基体结合牢固;明显改善镀液的分散能力和覆盖能力,镀层平滑厚度均匀;每厘米裂纹可在 300~800 条之间调整,适当改变工艺,硬度在 800~1 100 HV 变化。

镀硬铬后需要除氢时,可用 180℃~200℃ 热油浸渍或在相同温度下的烘箱中除氢 2 h~3 h。

(六) 镀松孔铬

镀松孔铬也是功能性镀铬的一种。它主要应用于摩擦状态下的零件,如内燃机的汽缸套、活塞环、滑动轴承以及转子发动机内腔等。一般硬铬层在高温高压下呈现“干摩擦”或“半干摩擦”状态,耐磨性较差。

所谓松孔铬就是工件在镀硬铬后,经除氢、精磨,再进行阳极处理,使微裂纹进一步加深拓宽,这种结构的铬叫松孔铬,其孔隙可以储润滑油。在摩擦状态下,沟纹中储存的油被挤压出,流在摩擦面上,由于毛细管作用,多油区向少油区流动,从而改变了摩擦状态,降低了摩擦系数。例如内燃机的汽缸腔松孔镀铬耐磨能力比普通硬铬提高 5~7 倍。

松孔镀铬工艺规范如表 3.2-17 所示。

表 3.2-17 松孔镀铬的工艺规范

溶液组成(g/l)与工艺规范	1	2	3	4
铬酐(CrO ₃)	240~260	250	150	180
硫酸(H ₂ SO ₄)	2.0~2.2	2.3~2.5	1.5~1.7	1.8
铬酐:硫酸(CrO ₃ :H ₂ SO ₄)	120/1	100~110/1	89~100/1	100/1
温度(℃)	60±1	51±1	57±1	59±1
阳极电流密度(A/dm ²)	50~55	45~50	45~55	50~55

采用不同的工艺规范可获得不同性质的松孔铬,镀液成分及工艺条件对松孔铬影响如下:

(1) 当 $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 的比值固定时,增加 CrO_3 的浓度,网状裂纹密度变稀,但裂纹宽度和深度增大加深。

(2) 三价铬含量增加使网状裂纹从稀变密,但裂纹的宽度和深度相应地变窄变浅。

(3) 温度对松孔铬性质影响很大,当温度升高,网状裂纹从密变稀,裂纹随之变宽加深,温度升至 70°C 时,铬层表面不产生裂纹,因此要严格控制温度。

(4) 电流密度对松孔铬的影响与温度有关。当温度 50°C 时,网状裂纹随电流密度的增加从稀变密,而深度变浅。当温度为 60°C 时,电流密度从 $20\text{ A}/\text{dm}^2$ 升至 $60\text{ A}/\text{dm}^2$ 时,网状裂纹从密变稀,而深度增加。

五、黑铬

采用化学或电化学方法形成的黑色覆盖层中,以电沉积黑铬的性能较为优良,它不仅具有瑰丽的装饰性,而且还有耐磨、耐蚀和耐高温等优点。镀层的黑色是由镀层的成分和结构所决定的,它不是纯铬,而是由铬和三氧化二铬的水合物组成,呈树枝状结构。黑铬的硬度虽低($130\sim 350\text{ HV}$),但耐磨性与常规硬铬相同。黑铬的热稳定性高,加热到 480°C 外观也无明显变化。

黑铬的优良性能使它广泛应用于汽车以及轻工产品的装饰镀层、太阳能吸收镀层、光学仪器、照相器材、仪器仪表等。黑铬层与其他黑色镀层的光学性能和耐温性的比较如表 3.2-18 所示。

表 3.2 - 18 黑铬镀层与其他黑色镀层的特性比较

镀层种类	基 体	吸收率(α)	辐射率(ϵ)	耐温性(t)
镍上镀黑镍	钢 板	0.96	0.37	290℃
镍上镀黑铬	钢 板	0.95	0.39	430℃
黑 铬	钢 板	0.91	0.07	130℃
黑 铬	铜	0.95	0.14	320℃
黑 铬	镀锌钢板	0.95	0.16	430℃
黑色氧化层	钢 板	0.85	0.10	430℃

黑铬镀液中不允许含有硫酸根,配制时要用去离子水,并用碳酸钡彻底清除铬酐中的硫酸根,氯离子对镀黑铬也十分有害,氯离子含量高会显著地降低镀液的分散能力,镀层变成带灰的黄褐色,可用硝酸银除去镀液中的氯离子。

镀黑铬不能使用铅锡阳极,它易产生不导电的污垢,可用碳钢或高密度石墨做阳极。

镀黑铬时,钢铁零件应先镀铜或镀镍做基底,黄铜零件则先镀镍。

镀黑铬的工艺规范如表 3.2 - 19 所示。

表 3.2 - 19 电镀黑铬工艺规范

溶液组成(g·L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
铬酐(Cr_2O_3)	250~300	200	350	200~300	200	250~300
醋酸(CH_3COOH)	215	6.5				
氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)		80				
偏钒酸铵(NH_4VO_3)						
醋酸钡 $[Ba(CH_3COO)_2]$	7.5					
氟硅酸(H_2SiF_6)				0.15~0.25	0.15	
硝酸钠($NaNO_3$)		5			7	7~11
硼酸(H_3BO_3)			30			20~25
草酸			10			

续 表

溶液组成(g/L)与工艺规范	1	2	3	4	5	6
温度(℃)	20~40	30~50	18~28	20~37	20~27	18~35
电流密度(A/dm ²)	10~90	100	6~20	20~40	50	35~60
阳极	石墨	石墨	Pb-Sn	Pb-Sn	Pb-Sn	石墨

六、镀铬的常见故障及纠正方法

镀铬的常见故障及纠正方法如表 3.2-20 所示。

表 3.2-20 镀铬常见故障及纠正方法

故障现象	可能原因及纠正方法
装饰铬镀层无光泽	<ul style="list-style-type: none"> ① 温度太低;提高温度 ② 电流密度过高或 SO_4^{2-} 不足 ③ 挂具接触不良,或中途停电 ④ 底层镍在抛光过程中过热;重新抛光 ⑤ 镀液中金属杂质过多;分析确定何种金属杂质,采用相应措施
槽端电压过高	<ul style="list-style-type: none"> ① 阳极表面有钝化膜或非导电不溶物积垢;清洗阳极 ② 挂具接触不良 ③ Cr^{3+} 含量过高;用大阳极小阴极电解
镀层剥落	<ul style="list-style-type: none"> ① 前处理不彻底或处理后放置时间过长 ② 零件淬火过度;应油浴回火 ③ 退镀时局部有残余铬;重新退镀 ④ 中间断电,铬层钝化;重新启镀时应进行阳极处理或阴极小电流活化处理 ⑤ 大件预热时间太短 ⑥ 镀液温度或电流密度变化太大
零件部分表面镀不上铬	<ul style="list-style-type: none"> ① 前处理不良;重新处理 ② 气泡粘附镀件表面;改进挂具使氢气泡能自由逸出 ③ 零件相互接触或遮蔽;应正确悬挂零件
零件上端无镀层	零件悬挂太接近液面;液面应高出镀件 5 cm~10 cm

续表

故障现象	可能原因及纠正方法
零件高电流区烧焦,低电流区无铬层	① 镀液温度过低,或铬酐浓度过低 ② 铬酐、硫酸根、三价铬、添加剂比例失调;分析后调整 ③ 金属杂质过量,适当提高铬酸浓度或更换部分镀液 ④ 复杂零件采取辅助阳极或保护阴极
零件上无铬沉积或仅有黄色膜	① 硫酸或添加剂不足;分析调整 ② 电流密度过低或镀件导电不良 ③ 零件与零件间距过小
镀层粗糙有铬瘤	① 镀液温度与电流密度不匹配;分析调整 ② 阴阳极间距太近;增加距离 ③ 零件凸处未采用阴极保护 ④ 硫酸根不足;分析补充 ⑤ 零件距槽底过近;至少应大于15 cm ~ 20 cm ⑥ 阳极长度应大于阴极长度 ⑦ 铬酐含量过低,添加剂过少,三价铬过高;分析调整 ⑧ 镀液中有悬浮物;静置或过滤清除
整个表面有小结瘤	① 阴极电流密度过高,降低 ② 温度过低;提高 ③ 镀液中有悬浮物;静置或过滤清除
电镀速度过慢	① 电路接触不良;检查电路 ② 金属杂质过高;用离子交换树脂清除或更换部分镀液 ③ 铬酐含量过高;分析调整 ④ 硫酸根过高;降低 ⑤ 温度过高;降低 ⑥ 电流密度过低;提高
镀层有宏观裂纹	① 零件硬度太高;回火 ② 硫酸根过高;降低

第三节 镀 铜

一、镀铜层的性质及应用

铜是一种紫红色的金属,电镀铜呈粉红色,铜有良好的导电性、导热性和延展性。

铜的化学稳定性较差,一般不能单独做防护装饰性镀层,而是广泛用于防护装饰的中间镀层。它还广泛应用于印刷线路板及其通孔电镀、电雕制板、电铸、防渗碳电镀等方面。

铜电镀液主要分酸性镀液和碱性镀液,它们的种类、特点和应用如表 3.3-1 所示。

表 3.3-1 镀铜液的种类、特点和应用

镀液种类		特 点	用 途
酸性 镀液	硫酸铜镀液	光亮度和平整性最好	防护装饰电镀的底层,印刷线路板,印刷滚筒镀铜上的电雕刻模,防渗碳电镀铜箔
	氟硼酸镀铜液	电沉积速度快	电铸,镀厚铜
碱性 镀液	焦磷酸盐镀铜液	对工件不腐蚀,电流效率高,分散能力与覆盖能力好	印刷线路板的通孔电镀
	氰化物镀铜液	镀液适应性强,对钢铁件、锌铸件、焊锡件可直接镀铜并有良好的结合力,镀液分散能力和覆盖能力好,但有剧毒	闪镀,底层电镀,尽量少用

二、硫酸盐镀铜

硫酸盐镀铜镀液成分简单、成本较低和便于维护控制。早期

硫酸盐镀铜液分散能力差,镀层结晶粗糙、不光亮。上世纪六七十年代国内外对硫酸盐镀铜进行了大量研究,开发了多种光亮度高、平整性能良好的硫酸盐镀铜组合光亮剂。

(一) 普通硫酸盐镀铜

硫酸盐镀铜成分简单,镀液稳定,工作时不产生有害气体。一般电镀用的高铜低酸镀液分散能力较差。

硫酸铜是主盐,硫酸是导电物质,它能改善镀层外观,加入酚磺酸或葡萄糖,可促使镀层结晶细密。

普通硫酸盐镀铜工艺规范如表 3.3-2 所示。

表 3.3-2 普通硫酸盐镀铜工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	150~250	160~200	200~250
硫酸(H_2SO_4)	15~110	40~70	50~70
酚磺酸($\text{C}_6\text{H}_4\text{OHSO}_3\text{H}$)		1~1.5	
葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)			30~40
温度($^{\circ}\text{C}$)	20~50	20~25	20~30
电流密度(A/dm^2)	1~3	1~2	1~3
搅拌	需要	需要	需要

(二) 全光亮硫酸盐镀铜

1. 组合光亮剂

要获得全光亮的铜镀层,必须加入组合添加剂,它由表面活性剂,主光剂和平整剂三部分组成。

(1) 聚醚化合物 聚醚化合物的通式为 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_n$,它实质是表面活性剂。市售的有聚乙二醇(分子量为 6 000), OP10 或 OP21 乳化剂, AEO 乳化剂等。

(2) 聚二硫化合物 聚二硫化合物为主光剂,通式为 $\text{R}_1-\text{S}-\text{S}-\text{R}_2$, 式中 R_1 为芳香烃(苯基)、烷基、烷基磺酸盐或杂环化合物; R_2 为烷基磺酸盐或杂环化合物。市售的有聚二硫二丙烷磺

HCOS 型全光亮酸性镀铜工艺,适用于印刷滚筒镀铜上电雕刻模和一般零件的高速电镀铜。由于该工艺采用了 HCOS 型添加剂,可在高温、高电流密度下施镀,沉积速度每分钟可达 $3.5\ \mu\text{m}\sim 4\ \mu\text{m}$ 。镀层表面平滑光亮,韧性好,孔隙率低,无麻砂针孔等缺陷,硬度可长期保持在 200 HV。

添加剂 HCOSMu(开缸)和 HCOSH-2 集表面活性剂、主光剂与平整剂为一体,它除了能使铜镀层表面平滑光亮和韧性好以外,还能防止高电流区烧焦;而 HCOSH-1 实际上是硬化剂,可使镀层硬度长期保持稳定。

3. 镀液配制

先将计算量的硫酸铜溶解在配制体积 2/3 的温水中,待硫酸铜完全溶解后,加入活性炭 $2\ \text{g/L}\sim 3\ \text{g/L}$,充分搅拌,静置数小时,用过滤机打入镀槽,加入水至水位,再慢慢加入硫酸,强力搅拌,通过分析加入规定量的氯离子,按工艺规范加入光亮剂或添加剂,搅拌均匀,电解数小时即可试镀。

4. 镀液成分及工艺条件的影响

(1) 硫酸铜 硫酸铜是提供铜离子的主盐。含量在 $150\ \text{g/L}\sim 300\ \text{g/L}$ 之间,含量适当降低可以提高分散能力,含量过低将影响允许电流密度的上限和光亮度。

(2) 硫酸 硫酸在镀液中能显著提高镀液的导电能力,防止硫酸铜水解沉淀,含量过低镀层粗糙,阳极钝化,增加含量能提高镀液分散能力,但易使一些光亮剂分解。

(3) 氯离子 氯离子是全光亮酸性镀铜镀液中不可缺少的无机阴离子。含量过低镀层的平整性和光亮度下降,并易产生树枝状条纹,甚至使镀层粗糙或局部烧焦;过高镀层光亮度下降或低电流区不亮。

(4) 阳极 在光亮酸性镀铜中,应采用压延过的磷铜做阳极(铜:99.9%,磷含量小于 $0.03\%\sim 0.1\%$)。

5. 常见故障及纠正方法(以 HCOS 型为例)

常见故障及纠正方法见表 3.3-4。

表 3.3-4 常见故障及纠正方法(以 HCOS 型为例)

故障现象	原因及纠正方法
镀层易烧焦	① 温度过低,② 硫酸铜不足,③ 硫酸不足,④ 氯离子不足或过量,分析调整,⑤ HCOSH-1 过量,停止补给 HCOSH-1,并用 3 mL/L~5 mL/L 氢氧化钠处理,⑥ HCOS Ma 不足,补给 HCOS Mu
镀层有条纹或不亮	① 温度太高,② 电流密度过低,③ 硫酸不足,④ HCOSH-2 过高,弱电解数小时,⑤ 带入有机物,活性炭处理
镀层有针孔	① 过滤不良,检查滤芯,② 带入有机物,活性炭处理,③ 预镀铜不良
镀层太硬	① 温度太低,② 硫酸过多,③ 电流密度太低,④ HCOSH-1 过高,补给 HCOS Mu
镀层太软或硬度有退去倾向	① HCOSH-1 不足,加入 0.3 mL/L~1 mL/L HCOSH-1, ② 硫酸不足
镀层厚度不均匀	阳极配置不良
镀层不致密	预镀铜后放置时间过长,用盐酸活化

三、氟硼酸盐镀铜

氟硼酸盐镀铜可采用较高的电流密度,有较快的沉积速度,镀液易于维护、镀层韧性好。它的主要缺点是溶液的腐蚀性较大,价格较高。

氟硼酸盐镀铜工艺规范如表 3.3-5 所示。

表 3.3 5 氟硼酸盐镀铜的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
氟硼酸铜、 $Cu(BF_4)_2$	221	336	448
铜(Cu)	126	90	60
氟硼酸(HBF_4)	15	22.5	30
硼酸(H_3BO_3)	15	22.5	30
pH	1.2~1.7	0.5~0.7	0.2~0.6
温度(°C)	27~40	27~40	27~40
波美度(°Bé)(27°C)	21~22	29~31	27.5~30
电流密度(A/dm ²)	直至5	直至15	直至40
槽电压(V)	3~8	3~12	3~12

注：配方1适于小零件电镀，配方2是通用配方，配方3适于线材电镀和电铸。

氟硼酸盐镀铜一般不加添加剂，加0.5 g/L的糖蜜可提高镀层硬度。有机杂质会使镀层发脆、变色，可用活性炭处理。

四、焦磷酸盐镀铜

(一) 工艺规范

焦磷酸盐镀液是略显碱性接近中性的溶液，对于锌压铸件、铝浸锌层或塑料化学镀层无侵蚀作用。焦磷酸盐镀铜工艺简单、镀液稳定、电流效率高、分散能力和覆盖能力较好，可镀较厚镀层、镀层性能良好。它的主要缺点是价格较高，目前难以普遍应用。焦磷酸盐镀铜工艺规范如表3.3-6所示。

表 3.3-6 焦磷酸盐镀铜工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
焦磷酸铜($Cu_2P_2O_7$)	60~70	60~70	60~70	70~90	50~60
焦磷酸钾($K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$)	280~320	280~320	280~320	300~380	350~400
柠檬酸钾($K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$)				10~15	
柠檬酸铵($(NH_4)_2HC_6H_5O_7$)	20~25			10~15	

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)		30~40	15~20		
氯三乙酸($\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$)			15~20		
磷酸氢钠(Na_2HPO_4)		30~40			
硝酸钾(KNO_3)			15~20		
氨水(NH_3OH)(mL/L)	2~3	2~3			2~3
二氧化硒(SeO_2)				0.008~0.02	0.008~0.02
2-巯基苯并咪唑				0.002~0.004	
2-巯基苯并噻唑					0.002~0.004
pH	8.2~8.8	8.2~8.8	8.2~8.8	8.0~8.8	8.1~8.8
温度($^{\circ}\text{C}$)	30~50	30~50	30~50	30~50	30~40
电流密度($\text{A}\cdot\text{dm}^2$)	0.5~1	0.5~1	0.6~1.2	1~3	0.5~1.0
阴极移动	需要	需要	需要	需要	滚镀

注：配方1、配方2、配方3适用于普通镀铜；配方4适用于光亮镀铜；配方5用于滚镀。

(二) 镀液配制

在一备置的容器内溶解焦磷酸钾，然后加入焦磷酸铜，搅拌至完全溶解。再将柠檬酸盐、酒石酸盐、硝酸盐等溶解后加入。用水稀释至规定体积。

用柠檬酸或氢氧化钾调整 pH。加 1 mL/L~2 mL/L 双氧水和 3 g/L~5 g/L 活性炭，在 50 $^{\circ}\text{C}$ 处理 1 h~2 h，静置过滤。

光亮剂最后加入。其中氨水、二氧化硒等用水溶解，2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑用氢氧化钾溶解，然后加入。

(三) 工艺维护

(1) 分析调整镀液中的 $\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Cu}$ 应在 7:1~8:1 之间。

(2) 氨水易挥发，要及时补加，但又不能过量，一般每平方米槽液表面每天加氨水(25%)400 mL。

(3) 防止焦磷酸盐水解成正磷酸盐。将 pH 提高到 8.6~9.2，铜含量控制在 26 g/L 以上，适当提高 $\text{P}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 比值。正磷

酸盐过多,目前尚无处理办法,只能稀释或更换镀液。

五、氰化物镀铜

(一) 工艺规范

氰化物镀铜镀液分散能力及覆盖能力好,沉积速度快,镀层致密,操作简单,可直接在钢铁和锌合金件上镀铜,但镀液稳定性欠佳,毒性大。

氰化物镀铜可分预镀铜,酒石酸钾钠镀铜和高效率氰化物镀铜,其工艺规范如表 3.3-7 所示。

表 3.3-7 三种氰化物镀铜工艺规范

溶液组成(g/L)与 工艺条件	预 镀 液		酒石酸钾钠镀液		高效氰化物镀液		
	1	2	1	2	1	2	3
氰化亚铜(CuCN)	18~26	15	22.5~30	19~45	67.5~82.5	49~127	49~127
氰化钠(NaCN)		23		26~33		62~154	氰化钾 76~178
游离氰化钠	3~10	5	4~7.5	4~9	4~11	11~19	11~19
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	15~20	15	15~60	15~60	0~90		
氢氧化钠(NaOH)					22.5~37.5	22~37	氢氧化钾 31~52
酒石酸钾钠 (NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O)			30~60	30~60			
pH	11~12.2		12.2~12.8				
温度(°C)	20~30	40~60	60~65	55~70	70~80	60~80	60~80
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5~1	1~3	3~4	1.6~5.5	3~5	3~6	1~11
阳极电流密度(A/dm ²)		0.5~1	1.5~2.0	0.8~3.3			

(二) 镀液配制

由于氰化物有剧毒,且 HCN 挥发性较大,应在通风良好条件下进行。

(1) 用少量温水(45°C以下)溶解氰化钠。

(2) 在不断搅拌条件下,慢慢地将氰化亚铜加入(1)中,保持

第四节 镀 锌

一、镀锌层的特点与应用

镀锌层最重要的作用就是防腐蚀。对于钢铁基体镀锌,锌属于阳极性镀层,只要钢铁基体上有锌镀层存在,锌就不断溶解,而在这期间钢铁就不会被腐蚀,这就是所谓的阳极保护作用。

镀锌层经彩色钝化、染色能显著提高其防护性和装饰性。在所有的电镀件中,镀锌件占 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$,在工业生产上被广泛应用。

镀锌可分碱性和弱酸性两大类,国内外常用的有碱性锌酸盐镀锌、铵盐镀锌、氯化物镀锌和硫酸盐镀锌等。

二、碱性锌酸盐镀锌

(一) 工艺规范

碱性锌酸盐镀锌溶液成分简单,使用方便。镀层细密光亮,钝化膜不易变色。镀液对设备腐蚀小,废水处理也较简单。缺点是镀液分散能力和覆盖能力较差,镀液电流效率较低(70%~85%)。

碱性锌酸盐镀锌工艺规范如表 3.4-1 所示。

表 3.4-1 锌酸盐镀锌工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
氧化锌(ZnO)	8~12	8~12	8~12
氢氧化钠(NaOH)	100~120	100~120	100~120
三乙醇胺[N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃](mL/L)	20~30		
DPE-Ⅲ(mL/L)	4~6		15

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
DE(mL/L)		4~6	
香草醛		0.1~0.5	
硫酸镍(NiSO ₄)		0.5~1	
KR-7(mL/L)			1.5
温度(°C)	10~40	10~40	10~40
阴极电流密度(A/dm ²)	1~2.5	1.5~2.5	1~4

注: DPE-Ⅲ: 二甲氨基丙胺与乙二胺; DE: 一甲胺; KR-7: 盐酸羟胺。

(二) 镀液配制

(1) 在镀槽内加入总体积 1/4 的水, 将计算量的氢氧化钠倒入槽中, 搅拌直至完全溶解。

(2) 把计算量的氧化锌用少量水调成糊状, 在不断搅拌情况下加入(1)溶液中, 使氧化锌全部溶解, 稀释至总体积的 4/5 左右, 加入计算量的三乙醇胺。

(3) 加 1 g/L~5 g/L 锌粉, 搅拌均匀, 静置, 过滤。

(4) 稍作电解, 加入计算量的添加剂, 再加水至规定体积, 即可试镀。

(三) 镀液成分和工艺条件的影响

(1) 氧化锌 锌含量对镀液性能和镀层质量有重要影响。锌含量高, 可以提高电流效率, 但镀液的分散能力和覆盖能力下降, 镀层粗糙; 若锌含量偏低, 则镀液的分散能力和覆盖能力提高, 但电流效率下降, 沉积速度慢。因此要控制氧化锌含量, 吊镀宜用 8 g/L~12 g/L, 滚镀宜用 8 g/L~10 g/L。

(2) 氢氧化钠 氢氧化钠起络合作用与导电作用。氢氧化钠除一部分与锌生成络合物以外, 还要保持一定数量的游离氢氧化钠, 游离氢氧化钠的存在是保证镀液稳定的必要条件。

(3) 每隔半年至一年要清除一次碳酸钠。

(五) 杂质的影响与清除

锌酸盐镀锌镀液对杂质的影响很敏感,特别是由于阳极不纯而累积的铜、铅,以及添加剂分解和油脂带入的有机杂质,超过一定量时,都会明显影响镀层质量。

(1) 铜 镀液中铜含量应小于 0.03 g/L,过多会使镀层粗糙无光。可用小电流电解或加锌粉置换处理。锌粉可加 0.5 g/L~1 g/L 搅拌,静置,在 2 小时内过滤。

(2) 铅 铅在镀液中含量应小于 0.001 g/L,过多会使镀层发黑。可加入 0.5 g/L~1 g/L 硫化钠使之生成硫化铅沉淀除去。同时还可以除去铁、镉等金属。

(3) 有机杂质 有机杂质可使镀层起泡,光亮度不均匀。可用双氧水 1 mL/L~5 mL/L 处理后,再用活性炭吸附过滤。

(4) 碳酸钠 少量的碳酸钠几乎对镀液性能没有什么影响,若镀液中碳酸钠含量超过 60 g/L,则镀液的电导率下降、温升加快,电流密度上限降低。过多的碳酸钠可用低温析出或熟石灰水沉淀清除。

锌酸盐镀锌的故障及纠正方法如表 3.4-2 所示。

表 3.4-2 锌酸盐镀锌故障及纠正方法

故障现象	可能产生的原因	纠正方法
分散能力差	① 添加剂不足 ② 锌高碱低,比例失调 ③ 温度过低或过高,电流密度低	① 补充主添加剂 ② 分析调整,减少锌阳极 ③ 调整温度,提高电流密度
镀层光泽不均 有阴阳面	① 光亮剂不足或溶解不良 ② 锌含量过高 ③ 电流密度低 ④ 有机杂质多	① 补充光亮剂并搅匀 ② 分析调整,减少锌阳极 ③ 提高电流密度 ④ 用活性炭处理

续表

故障现象	可能产生的原因	纠正方法
镀层灰暗无光洋	① 金属杂质多 ② 光亮剂少 ③ 温度过高 ④ 锌含量过高或碱含量过低	① 硫化钠或锌粉处理 ② 补充光亮剂 ③ 降低温度 ④ 调整锌、碱含量
镀层呈银白色钝化后变成土黄色	铅含量高	硫化钠或锌粉处理
镀层脆性大,有麻点状小泡	① 前处理油未除净 ② 光亮剂过量 ③ 有机杂质多 ④ 温度过高或过低于 10℃ 而电流密度高	① 检查前处理质量并改善 ② 用活性炭处理 ③ 用活性炭处理 ④ 调整温度,降低电流密度
沉积速度慢	① 锌含量低 ② EDTA 过量 ③ 电流密度低 ④ 温度太低	① 增加锌阳极 ② 一段时间不再补充 ③ 提高电流密度 ④ 提高温度到 20℃
阳极钝化,锌离子下降	① 阳极面积小,电流密度高 ② 氢氧化钠低	① 增加锌阳极 ② 分析和补充氢氧化钠
镀层粗糙,边角处易烧焦	① 电流密度过高 ② 主添加剂不足 ③ 锌高碱低,比例失调	① 降低电流密度 ② 补充添加剂 ③ 分析调整

三、铵盐镀锌

铵盐镀锌溶液得到的镀层结晶细密,光亮,镀液电流效率高。铵盐镀锌有氯化铵镀液,氯化铵-柠檬酸镀液,氯化铵-氨三乙酸镀液,它们的镀液性能各有不同,可根据零件的几何形状进行选择。氯化铵镀液只适用于几何形状简单的零件,而其他两种可适用于形状较复杂的零件。

铵盐镀锌工艺规范如表 3.4-3 所示。

(一) 镀液配制

氯化铵和氯化锌用热水溶解,氨三乙酸则先加少量水使之成为悬浊液,在不断搅拌下加入低于 40℃ 的 75% 氢氧化钠溶液,使之全部溶解(如要加氧化锌可先用水调成糊状,在搅拌下缓慢地加到氨三乙酸溶液中)。然后加入氯化铵和氯化锌溶液中,硫脲用水溶解后加入。聚乙二醇预先敲碎,放入溶有少量海鸥洗涤剂的热水中,须搅拌溶解后加入。苯叉丙酮先溶解在平平加溶液中,在强力搅拌下加到溶液中。

(二) 工艺维护

1. 严格控制镀液成分

锌离子一般应控制在 18 g/L~22 g/L,形状复杂的滚镀件锌离子可以少一些,可为 15 g/L~18 g/L;氯化铵大于 300 g/L 时易析出,小于 200 g/L 时镀层粗糙,250 g/L 为宜;柠檬酸和氨三乙酸是主要络合剂,影响镀液的分散能力和覆盖能力,应保持在规范含量内;硫脲和聚乙二醇相配合,能使镀层细密光亮,含量过多镀层会变脆,含量不应超过 2 g/L;苯叉丙酮也能使镀层平整光亮,按规范加入。

2. pH 值

pH 应为 5~6。pH 过高,镀层有严重裂纹,过低脆性大。正常情况下,每周调一次 pH 值,调 pH 值用柠檬酸、氨三乙酸或醋酸。

3. 硫脲

适量硫脲能使镀层光亮,如过量镀层会变脆。过量的硫脲可用炭精棒作阳极,铁丝网作阴极,阴极电流密度 $4 \text{ A/dm}^2 \sim 5 \text{ A/dm}^2$,通电处理,过滤除去。

4. 醋酸钴

按盐镀锌加入 0.5 g/L 的醋酸钴,可使镀层低铬钝化膜抗变色能力提高,而且结晶细密,脆性降低,耐蚀性提高。

四、氯化物镀锌

这种镀液不含氯化铵,使设备腐蚀明显减轻,废水处理容易。氯化物镀锌镀液的覆盖能力强,镀层色泽光亮,但镀液分散能力低于铵盐镀液。

氯化物镀锌工艺规范见表 3.4-4。

表 3.4-4 氯化物镀锌工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	钾 盐			钠 盐		
	1	2(滚)	3	1	2(滚)	3
氯化锌	50~100	30~40	60~70	70~100	30~40	60~70
氯化钾	150~250	200~230	200~230			
氯化钠(精盐)				180~230	200~230	200~230
硼 酸	20~30	25~30	25~30	20~30	25~30	25~30
W 添加剂(mL/L)				10~20		
101 添加剂(mL/L)	15~25					
CZ-87A 剂(mL/L)		15~20	15~20		15~20	15~20
pH	4.5~6	5~5.6	5~5.6	5.2~5.8	5~5.6	5~5.6
温度(℃)	10~30	10~60	10~45	10~35	10~60	10~45
电流密度(A/dm ²)	1~4	0.5~3	1~4	1~2	0.5~3	1~4
吊镀阴极移动(r/min)			12 次			12 次
滚镀转速(r/min)		6			6	

五、硫酸盐镀锌

硫酸盐镀锌镀液成分简单,性能稳定,电流效率高,允许使用较高电流密度,沉积速度快。但是镀液分散能力差,镀层结晶较粗。因此,只适用于电镀外形简单的零件和型材,如钢带、线材和板材等。硫酸盐镀锌工艺规范如表 3.4-5 所示。

表 3.4-5 硫酸盐镀锌工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	滚 镀	铸 件	挂 镀	无光镀锌	
				1	2
硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)	215	250~300	250	470~500	360
硫酸铝($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)	20	1~2	30	30	30
明矾($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)	45~50			15~50	
硫酸钠($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)	50~160	250		50	
2-6 或 2-7 萘二磺酸钠 ($C_{10}H_8(SO_3Na)_2$)		2~3			
氯化铵(NH_4Cl)			15		15
硼酸(H_3BO_3)		15~20			25
糊精($C_4H_{10}O_5$)	10		30		15
葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)		2~3			
pH	3.8~4.4	4.5~5.5	3.5~4.5	3.8~4.1	3.8~4.2
温度(°C)	室温	室温	室温	室温	室温
电流密度(A/dm ²)	1~2	1~2	1~2	1~3	1~3

六、除氢处理

零件在酸洗、阴极电解除油及电镀过程中都可能在镀层和基体金属的晶格中渗氢,造成晶格扭曲,内应力增大,产生脆性(称为氢脆)。为消除氢脆,一般采用镀后热处理,使氢逸出。温度越高,时间越长,除氢越彻底,但超过 250℃ 锌结晶组织将变形,发脆,耐腐蚀性明显下降。一般用 190℃~230℃ 保温 2 h~3 h 除氢,渗碳件和锡焊件除氢工艺为 140℃~160℃ 保温 3 h。

七、钝化处理

锌的化学性质活泼,在空气中很容易氧化变暗,生成“白锈”而腐蚀。镀锌后经过铬酸盐处理,可以在锌层上生成一层化学转化

膜,使活泼的金属锌处于钝态,这层厚度小于 $0.5 \mu\text{m}$ 的铬酸盐薄膜,能使锌的耐腐蚀能力提高 6~8 倍,并赋予锌以美丽的装饰外观和抗污染能力。

目前国内采用的钝化处理工艺有彩色钝化(包括低浓度、中浓度、高浓度铬酸彩钝,三酸一次彩钝,三酸二次彩钝);白色钝化;黑色钝化;五酸草绿色钝化等。

(一) 彩色钝化

1. 工艺规范

铬酸盐彩色钝化工艺规范见表 3.4-6。低浓度铬酸钝化工艺流程为:镀锌→清洗两次→2%~3%的硝酸出光 2 s~3 s→清洗→低铬彩色钝化→热水洗→甩干→烘干老化→入库。

表 3.4-6 铬酸盐彩色钝化工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件		高 浓 度		低 浓 度			
		1	2	1	2	3	4
铬酐(CrO_3)		150~200		4	5	5	8~10
重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)			200				
浓硫酸(H_2SO_4)(mL/L)		10~15	8~10	0.1~0.15	0.1~0.15		0.5~0.8
浓硝酸(HNO_3)(mL/L)		20~30			3	3	3~5
氯化钠(NaCl)				4~5	2.5~3		
无水硫酸钠(Na_2SO_4)						0.6~1	
冰醋酸(mL/L)						1~6	5~10
高锰酸钾(KMnO_4)							0.1~0.2
pH				1.4~1.8	1.2~1.6	1~1.5	1~1.5
温度($^{\circ}\text{C}$)		室温	室温	室温	室温	室温	室温
钝化时间 (s)	液中停	5~8	5~10	15~40	8~12	15~25	15~25
	空气中停	10~15	10~15	—	—	—	—
操作方式		手工	手工	自动线 或手工	手工	自动线 或手工	自动线 或手工

2. 注意事项

(1) 钝化温度以 $15^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ 为宜。温度低,成膜慢,色淡膜薄;温度高,膜厚但不致密,附着不牢。

(2) 零件与钝化液要相对运动,自动生产线一定要用压缩空气剧烈搅拌。

(3) 彩色钝化一定要经烘烤老化,提高钝化膜的附着力和耐蚀能力,温度不宜超过 65°C ,时间不得超过 15 min。

3. 低浓度铬酸钝化故障及纠正方法

低浓度铬酸钝化故障及纠正方法见表 3.4-7。

表 3.4-7 低铬彩色钝化故障及纠正方法

故障现象	可能产生的原因	纠正方法
钝化膜色浅或无彩色膜	① 铬酐少 ② 硫酸偏低 ③ pH 太低或太高 ④ 钝化时间短	① 酌情补充铬酐 ② 按规范增补硫酸 ③ 调整 pH 在 1~1.6 ④ 延长钝化时间
钝化膜有白蒙	① 活化剂不足 ② 锌层本身有雾 ③ 出光液含锌高 ④ 钝化液含锌、三价铬高	① 增加活化剂 ② 检查镀锌质量 ③ 部分更换出光液 ④ 用阳离子交换树脂处理金属阳离子杂质
钝化膜光泽差	① 锌层粗糙,光泽差 ② 出光溶液不好或出光时间短 ③ 硝酸不足	① 检查并改善镀锌质量 ② 检查并改善出光质量 ③ 补充硝酸
钝化膜脱落	① 硝酸或硫酸含量过高 ② 钝化时间长 ③ 钝化液温度高 ④ 醋酸少	① 适当提高铬酐含量 ② 缩短钝化时间 ③ 降低温度 ④ 增加醋酸

(二) 白色钝化

有些产品要求钝化膜呈银白色或蓝白色,但是这种钝化膜耐

腐蚀性较差,只能做一般的防护装饰。

1. 银白色钝化

银白色钝化工艺规范如表 3.4-8 所示。工艺流程:光亮镀锌→清洗两次→出光(2%~3% HNO₃)→清洗→银白色钝化→清洗两次→90℃以上热水烫→甩干→干燥。

表 3.4-8 银白色钝化工艺规范

工艺规范	氯化铬 (CrCl ₃ ·6H ₂ O)	铬酐 (CrO ₃)	氟化钠 (NaF)	硝酸 (HNO ₃)	硫酸 (H ₂ SO ₄)	温度	时间(s)	
							溶液中	空气中
含量	2~5 (g/L)	2~5 (g/L)	2~1 (g/L)	30~50 (mL/L)	10~15 (mL/L)	室温	2~10	5~10

2. 蓝白钝化

蓝白钝化工艺规范如表 3.4-9 所示。工艺流程如下:光亮镀锌→清洗两次→蓝白色钝化→清洗两次→在含 0.1 g/L~0.2 g/L 铬酐的热水(80℃~100℃)中烫洗→甩干→干燥。

表 3.4-9 蓝白色钝化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
铬酐(CrO ₃)	3~5	2~5	2~5	2~5	2~5
氯化铬(CrCl ₃ ·6H ₂ O)	1~2	1~2	1~2	1~2	1~5
氟化钠(NaF)	2~4	2~4	2~4	2~4	
浓硝酸(HNO ₃)(mL/L)	30~50	30~50	30~50	30~50	25~35
浓硫酸(H ₂ SO ₄)(mL/L)	10~15	10~15	6~9	10~15	10~15
浓盐酸(HCl)(mL/L)		10~15 mL/L		10~15	
醋酸镍(Ni(CH ₃ COO) ₂)			1~3	1~3	
氢氟酸(HF)(mL/L)					2~1
温度(℃)	室温	室温	室温	室温	10~30
时间(s)	溶液中	5~8	2~5	3~8	3~10
	空气中	5~10	5~10	5~10	5~10

注:配方 3、配方 4 用于氯化物镀锌;配方 1、配方 2、配方 5 用于其他镀锌体系。

(三) 黑色钝化

黑色钝化膜有很高的耐蚀性能,它可以从含银盐或铜盐中获得。黑色钝化膜工艺规范如表 3.4-10 所示。工艺流程:镀锌→清洗两次→(2%~3% HNO₃)出光→充分清洗→黑色钝化→充分清洗(20 s)→封闭(1%的铬酐溶液,温度 60℃~70℃,时间 2 s~3 s)迅速干燥。

表 3.4-10 镀锌层黑色钝化工艺

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
钼酸铵[(NH ₄) ₂ MoO ₄]	300			40
氨水(NH ₃ ·H ₂ O)(mL/L)	600			
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)				10
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
醋酸铅[Pb(Ac) ₂]				1
铬酐(CrO ₃)		10~15		
硫酸钾(K ₂ SO ₄)			1.5~2	
硝酸银(AgNO ₃)			1.5~2	
醋酸(HAc 36%)(mL/L)		70~125	2	
铬酸钾(K ₂ CrO ₄)			2~3	
硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)		30~50		
甲酸钠(HCOONa·2H ₂ O)		20~30		
pH		2~3	1.5~2	
温度(℃)	30~40		20~30	20~40
时间(min)	10	2~3	0.3~0.5	10~25

(四) 绿色钝化

绿色钝化又称五酸钝化,这种钝化膜耐蚀性较高。但成本高,溶液维护管理较难。绿色钝化工艺规范如表 3.4-11 所示。工艺

流程：镀锌→清洗→出光(2%~3% HNO₃)→清洗→绿色钝化→清洗三次→干燥。

表 3.4-11 绿色钝化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2
铬酐(CrO ₃)	30~35	30
磷酸(H ₃ PO ₄)	10~15	10
硝酸(HNO ₃)	5~8	5
盐酸(HCl)	5~8	5
硫酸(H ₂ SO ₄)	5~8	5
pH	1~1.5	
温度(°C)	20~35	室温
时间(s)	45~90	60~120

第五节 镀 镉

一、镀镉层的性质及应用

镉是柔软带银白色的金属,电镀镉硬度为 80 HV~90 HV。

镀镉层主要用于技术性防腐蚀。它的主要优点是具有良好的钎焊性和适宜的接触电阻,镀镉层能减少镀铜电触点氧化,不增加接触电阻。由于润滑性能好,镀镉层也常用于航空、军事等工业。

侵蚀介质对镀镉层的防腐蚀作用有显著影响。在一般情况下,镀镉层对钢铁基体的防腐蚀作用很差,远不如锌,但是在海洋性气候,海水或高温环境中,镉镀层对钢铁基体的防护要比锌镀层好得多。

镀镉的主要缺点是价格昂贵,对环境污染严重。

目前国内生产中应用较多的镀镉类型有：氨基络合物镀镉、酸性硫酸盐镀镉、碱性焦磷酸盐镀镉、三乙醇胺镀镉和 HEDP 镀镉等。

二、氨基络合物镀镉

(一) 工艺规范

采用乙二胺四乙酸和氨基三乙酸作络合剂，它们对镉有较高的络合能力，所以阴极极化大，镀层结晶细密，镀液分散能力和覆盖能力好。

氨基络合物镀镉工艺如表 3.5-1 所示。

表 3.5-1 氨基络合物镀镉工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$)	40~45			30~35	
硫酸镉($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$)		30~40	45~55		40~50
氯化铵(NH_4Cl)	80~160	110~150	180~240	100~120	180~220
氨基三乙酸 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3]$	100~160	50~80	50~70	110~130	60~80
乙二胺四乙酸 $[(\text{NCH}_2)_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4]$			20~25	35~40	20~30
醋酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)				20	
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)		0.3~0.5	0.04~0.4		
氯化镧(ZnCl_2)					0.1~0.2
硫脲(NH_2CSNH_2)		1.0~1.5			1~2
桃胶		0.5~1.0			
固色粉	0.5~1.0		0.8~1.2		
十二烷基硫酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$)		0.3~0.5	0.04~0.06		0.03~0.1
阿拉伯树胶粉					1~3
pH	7.5~8.5	5.5~6.5	6.7~7.0	6.4~6.8	5.8~6.8
温度(°C)	室温	10~35	15~30	室温	室温
电流密度(A/dm ²)	0.3~1.2	0.5~2.0	0.5~2.0	0.5~2.0	0.5~1.0

表 3.5-2 羧络合物镀镉常见故障及纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
镀层粗糙,边缘有毛刺、烧焦	<ul style="list-style-type: none"> ① 电流密度过高 ② pH 过低,用氨水调整 ③ 镉离子含量过高,减少镉阴极或稀释镀液 ④ 络合剂含量低
沉积速度慢,析出氢气多	<ul style="list-style-type: none"> ① 镉的含量低 ② pH 过高 ③ 乙二胺四乙酸或氨基乙酸高 ④ 氯化铵含量低
覆盖能力差	<ul style="list-style-type: none"> ① 络合剂含量低 ② 镉离子含量低
镀层有针孔、麻点	<ul style="list-style-type: none"> ① 十二烷基硫酸钠少 ② pH 过高
镀层发暗、有条纹、有黑斑点	<ul style="list-style-type: none"> ① 有金属杂质污染,加 1 g/L~2 g/L 锌粉处理后过滤 ② 有机杂质污染,用活性炭处理后过滤
镀层脆性大	<ul style="list-style-type: none"> ① pH 过高或过低,调整至工艺规范要求 ② 乙二胺四乙酸或氨基乙酸过高 ③ 有机杂质污染,活性炭处理后过滤 ④ 金属杂质过多,用锌粉处理后过滤

三、硫酸盐镀镉

(一) 工艺规范

硫酸盐镀镉也称酸性镀镉,它的主要优点是镀液成分简单,成本较低,配制方便,电流效率可达 100%,缺点是阴极极化小,分散能力和覆盖能力较差。只适用于形状简单的零件以及板材、带材

和线材的镀镉。

硫酸盐镀镉工艺规范如表 3.5-3 所示。

表 3.5-3 硫酸盐镀镉工艺规范

溶液组成(g/l.)与工艺条件	1	2	3	4
硫酸镉($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$)	40~50	40~60	100~110	140~150
硫酸(H_2SO_4 , $d=1.84$)	45~60	40~60	30~35	
硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)		30~50		
硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)				40~50
硼酸(H_3BO_3)				15~20
木工胶				1~2
乙醇			100~120	
β -萘二磺酸	3~5			
苯酚		2~3		
明胶	3~5	4~6	20~30	
OP 乳化剂	6~10			
温度($^{\circ}\text{C}$)	10~40	10~40	常温	18~25
阴极电流密度(A/dm^2)	1~3	2~3	1.5~2	1~2

(二) 镀液配制

先把所需硫酸镉溶于水中,然后缓慢地加入硫酸,搅拌,使溶液澄清。其他成分分别溶解后加入槽中。

(三) 镀液成分及工艺条件的影响

(1) 镉含量 镉是以简单的水化镉离子形式存在于镀液中。镉含量过高会使镀层晶粒粗大,镀液的分散能力下降;但若含量过低,则电流密度上限下降,沉积速度慢。为避免镉离子浓度过高,在不生产时应将镉阳极取出。

(2) 硫酸 为了使镀液中镉离子浓度稳定,必须加入适量的硫酸。硫酸含量过低,镉盐容易水解,镉离子含量过高,镀液的分散能力下降,镀层结晶粗大;若硫酸含量过高,氢气析出太多,镀层易产生麻点,电流效率低。硫酸含量过高还将导致阳极加速溶解,而且会使镀层结晶粗大。

(3) 添加剂 β -萘二磺酸、苯酚、明胶、OP 乳化剂等都属于添加剂,能使镀层平整光亮,添加剂过低会使镀液的分散能力下降,镀层结晶粗大;添加剂过高,会呈棉絮状悬浮镀液当中、降低镀层质量。添加剂应少量勤加。

(4) 温度 镀液温度偏高,能提高电流效率,增大电流密度的范围,也能提高镀液的分散能力。但温度过高则会加快镀液的挥发。

(四) 常见故障及纠正方法

硫酸盐镀镉的常见故障及纠正方法见表 3.5-4。

表 3.5-4 硫酸盐镀镉常见故障及纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
分散能力差	① 添加剂的含量不足 ② 镉或硫酸的含量低 ③ 镀液温度低或电流密度太小
镀液浑浊	① 明胶或 β -萘二磺酸含量过多 ② 有机物杂质污染 以上两原因均采用活性炭处理并过滤
镀层结晶粗大	① 镉的含量过高或硫酸含量过低 ② 添加剂的量不足
镀层发脆	① 明胶含量太多,小电流电解处理 ② 电流密度过大
镀层发暗	① 硫酸含量低 ② 添加剂量不足
镀层上有麻点	① 硫酸含量过高 ② OP 乳化剂含量少 ③ 电流密度过大

四、其他镀镉方法

有机膦酸盐镀镉、焦磷酸盐镀镉、三乙醇胺镀镉,它们都属于碱性镀镉类型。这类镀镉液目前还处于研究开发阶段,虽然已经开始使用,但尚不普遍。其工艺规范如表 3.5-5 所示。

表 3.5-5 其他镀镉方法的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	三乙醇胺镀镉	焦磷酸盐镀镉	有机膦酸盐镀镉
硫酸镉($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$)	35	20	
氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 21/2\text{H}_2\text{O}$)			20~30
硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	3		
三乙醇胺($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$)	170		
氨基乙酸($\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$)	30		
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.25~0.5		
焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)		200	
乙二胺四乙酸 $[(\text{NCH}_2)_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4]$		40	
HEDP			110~135(ml/L)
平平加	0.025		
pH	8.2~9	8.5~10.5	13~14
温度(°C)	室温	50~60	室温
电流密度(A/dm ²)	0.6~1	0.5~1.5	0.5~2

注:1. HEDP: 1-羧基 2-叉-1,1-二膦酸。

2. 有机膦酸盐镀镉溶液的 pH 用氢氧化钾调节。

五、后处理

镀镉层的后处理包括钝化和除氢两道工序。镀镉层的钝化与锌相同。一般镀镉件除氢工艺:温度 $190 \pm 5^\circ\text{C}$, 时间 1.5 h~3 h, 空冷。1 240 MPa 以上的高强度钢在镀镉后 4 h 内除氢; 温度 $180^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$, 时间 8 h~23 h, 空冷。

第六节 镀 锡

一、镀锡层性质及应用

锡具有银白色的外观,比较柔软,硬度为 12 HV。锡对于空气、潮湿、水溶性盐溶液和弱酸具有良好的抗腐蚀性能。但锡易受卤素、强碱以及矿物酸的侵蚀。一般情况下,对于钢铁,锡是阴极性镀层,只有在锡镀层无孔隙时才能保护基体。但在密封条件下,在有机酸介质中,锡是阳极性镀层,对钢铁基体能起化学保护作用,溶解的锡对人体无害,故常作食品容器的保护层。

锡有良好的导电性能,易钎焊。可用于电力、电子电器等行业中一些零部件的镀锡。

锡在高温、潮湿和密封的条件下能生成“晶须”,这是镀层存在内应力所致。故镀锡后需加热除去内应力,或者与 1%的铅共沉积,都可避免“晶须”的生成。

二、碱性镀锡

(一) 工艺规范

在碱性镀锡中,锡是以四价的锡酸根 SnO_3^{2-} 阴离子形式存在于镀液中。锡酸盐碱性镀液有较好的分散能力和覆盖能力,镀层与基体有较大的结合力,工件镀前清洗工作要求不高;它的主要缺点是沉积速度较慢,阴极电流效率只有 60%左右。

碱性镀锡工艺规范如表 3.6-1 所示。

表 3.6-1 碱性镀锡的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
锡酸钠(Na_2SnO_3)	75~90	60~70		100
锡酸钾(K_2SnO_3)			190~200	
金属锡				15
醋酸钠(CH_3COONa)或 醋酸钾(CH_3COOK)				0~15
氢氧化钠(NaOH)	8~12	10~15		10(游离)
氢氧化钾(KOH)			25	
双氧水(H_2O_2)	适量	适量	适量	适量
温度($^{\circ}\text{C}$)	70~90	80~90	90	60~80
阴极电流密度(A/dm^2)	1~1.5	150~200(A/筒)	6~10	0.5~3
阳极电流密度(A/dm^2)	3~4	3~4	3~4	0.5~3
阴极电流效率(%)	60~75	60~65	80	60~70

(二) 镀液配制

在镀槽中加入欲配镀液体积 2/3 的去离子水,将氢氧化钠加入、搅拌至完全溶解。再加入锡酸钠,加热至 $55^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$,搅拌溶解。过滤调整后通电处理数小时即可试镀。

(三) 镀液成分和工艺条件的影响

(1) 锡酸盐 锡酸盐是镀锡的主盐,它提供沉积的金属离子,其浓度范围较宽,提高锡酸盐浓度有利于提高电流密度和沉积速度,但分散能力稍降,反之亦然。钠盐镀锡,锡酸钠 85 g/L~100 g/L为宜;钾盐溶解度大,可采用高浓度,大电流密度镀锡。

(2) 氢氧化钠 它主要是与锡盐作用形成稳定的络合物,改善导电性能,有利于阳极溶解。随着氢氧化钠增加,极化作用加强,分散能力提高,而电流效率降低;但过量的氢氧化钠会使阳极不易保持半钝化状态,并以二价锡溶解,导致镀层质量下降。所以控制游离的氢氧化钠十分重要,一般控制在 7 g/L~15 g/L 的范

围内。

(3) 双氧水 在镀液中,少量二价锡的存在,就会使镀层灰暗或呈海绵状。加入适量的双氧水可将二价锡氧化成四价锡,但是不宜过多,一般控制在 $1\text{ mL/L}\sim 1.5\text{ mL/L}$ 范围。如过量会降低阴极电流效率。

(4) 温度 碱性镀锡应在 70°C 以上高温操作,低于 65°C 锡层发暗,阴极电流效率降低,阳极易发黑钝化。一般控制在 $70^{\circ}\text{C}\sim 85^{\circ}\text{C}$ 为宜。

(5) 杂质 碱性镀锡是对杂质容忍能力大的镀种之一。锡酸盐镀锡的杂质主要来源于二价锡 Sn^{2+} 的有害影响。当 Sn^{2+} 大于 0.1 g/L 时就会有害,可引起镀层发暗、粗糙、多孔,甚至形成海绵状镀层。二价锡的产生主要源于阳极的不正常溶解。

(6) 阳极 镀锡采用纯锡阳极。正常工作的阳极表面应该覆盖一层黄绿色的膜,并在镀前就应产生,在整个电镀过程中这层膜都应一直存在。为了使这种膜在镀锡前就存在,首先使用已配好的锡酸盐镀液,以铁板作阴极,以二倍正常电流密度启动电源,然后一个一个挂上阳极板,可立即见到阳极表面生成一层金黄带绿的膜,同时槽端电压升高,电流密度降为正常值。随后逐一用镀件取代铁板阴极,进行电镀。

电镀时,最简便的方法是镀液不断电连续工作。镀件一部分镀好后从槽中取走,同时将另一部分镀件再挂上阴极施镀。这样就能保证阳极一直浸在镀液中并有足够的电流通过。当工作要结束时,应首先取出阳极,然后再拿走工件关闭电源。在没有负载和通电以前,绝不能将阳极浸在镀液中。

阳极可挂部分铁板或镍板,这些不溶性阳极能将二价锡离子氧化成四价锡酸根离子。在实际工作中很难完全避免二价锡离子的产生,应经常地加 $0.2\text{ mL/L}\sim 0.4\text{ mL/L}$ 的双氧水使其氧化,然后通电处理。

(四) 故障及纠正方法

碱性镀锡的一般故障及纠正方法如表 3.6-2 所示。

表 3.6-2 碱性镀锡的一般故障及纠正方法

故障现象	产生的原因及纠正方法
零件深凹处无镀层	游离碱太少,分析补充
镀层灰暗,呈海绵状	① 镀液中有二价锡,加 0.2 mL/L 双氧水氧化 ② 阳极电流密度太低,阳极钝化膜破坏,检查阳极
镀层疏松多孔,阴极大量析氢	① 游离碱太高,用醋酸中和一部分 ② 锡酸钠含量偏低,分析补充
镀层发暗,凸出部位粗糙	① 镀液温度太低 ② 阴极电流密度太高
锡阳极发黑	① 游离碱低,分析补充 ② 阳极电流密度过高
阳极呈灰白色	① 阳极电流密度低 ② 镀液温度太高
沉积速度过慢	① 镀液中锡含量不足 ② 氢氧化钠或氢氧化钾过少,导致镀液电导率下降,一般可先补加氢氧化物 3 g/L,直至故障消除

三、酸性镀锡

酸性镀锡电流密度大,电流效率高,可达 95%~100%,镀液性能稳定,可获得光亮镀层,对杂质容忍能力强;它的主要缺点是镀液的分散能力和覆盖能力略差。

(一) 硫酸盐镀锡

1. 工艺规范

硫酸盐镀锡有硫酸盐普通镀锡和硫酸盐光亮镀锡。硫酸盐普通镀锡工艺规范如表 3.6-3 所示。光亮镀锡工艺规范如表 3.6-4 所示。

表 3.6-3 硫酸盐普通镀锡的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
硫酸亚锡(SnSO ₄)	17~25	50~100	50	10~50	40	97	50
硫酸(H ₂ SO ₄)	50~130	40~70	60	70~70	70	30	60
硫酸钠(Na ₂ SO ₄)				20~30			50
酚磺酸(C ₆ H ₄ (SO ₃ H))	80~100		18		40		
甲酚磺酸(CH ₃ C ₆ H ₄ (SO ₃ H))		10~60					10
酒石酸(C ₄ H ₄ O ₆)						30	
甲酚(CH ₃ C ₆ H ₄ OH)			2.4			6	
明胶	2~3	2		2~3		3~6	2
2-萘酚(C ₁₀ H ₇ OH)	0.8~1	1		0.8~1	1		
二羟基二苯砷(C ₆ H ₄ (OH) ₂ SO ₂)					5		
苯酚(C ₆ H ₅ OH)				0.5~7			
温度(°C)	15~30	20~30	20~30	15~30	20~30	15~30	15~20
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5~1.5	1~1	1~4	0.5~1.5	1~4	1~3	1~2

表 3.6-4 硫酸盐光亮镀锡的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4 ³⁾	5	6
硫酸亚锡(SnSO ₄)	20	25~35	20~60	35~18	35	30~50
硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)	180	185~220	100~160	60~100	150	80~160
酚磺酸(C ₆ H ₄ (OH)SO ₃ H) ¹⁾				80~100 ¹⁾		25~35
苯酚(C ₆ H ₅ OH) ²⁾				6~10 ²⁾		
酒石酸(C ₄ H ₄ O ₆)					16	
1号哑锡水 ³⁾ (mL/L)	4					
甲醛(HCHO, 37%)(mL/L)		7~10		0.5~1		
PBT-1 ⁴⁾ (mL/L)		12~18				
PBT-11 ⁴⁾ (mL/L)		8~12				
8341 ⁵⁾ (mL/L)			30~60			
明胶				2~3		
2-萘酚				0.5~1		

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4 ^⑥	5	6
YDZ-4 ^⑦ (mL/L)					16	
天然樟脑				0.2~0.6		
胺-醛系光亮剂 ^⑧ (mL/L)						8~12
OP-15						15~25
温度(℃)	15~50	5~40	15~35	15~30	5~10	
阴极电流密度(A/dm ²)	1~3	1~5	1~4	0.5~2	0.8~4	
搅拌方式	搅拌	阴极移动	阴极移动	阴极移动	阴极移动	

注: ① 酚磺酸可用甲酚磺酸代替;

② 苯酚可用甲酚代替;

③ 4号吡锡水,美国安美特化学有限公司出品;

④ PBT-1、PBT-Ⅱ,嘉兴市轻纺助剂厂生产;

⑤ 8311,北京市电镀总厂生产;

⑥ 配方中,甲醛、2-萘酚、樟脑加入后,要以 $0.5\text{ A/dm}^2\sim 1\text{ A/dm}^2$ 电流密度处理4h,才能镀,镀层在 $15\mu\text{m}$ 以上才比较亮;

⑦ YDZ-4,邮电部上海通讯设备厂生产;

⑧ 胺-醛系光亮剂的制法是:在2% Na_2CO_3 溶液中,加入280 mL乙酰基乙醇和160 mL邻甲苯胺,在 150°C 下反应10d。得到的沉淀物用异丙醇溶解配成20%的溶液。

2. 镀液配制

在镀槽中加入总体积1/2的去离子水,在搅拌下,把硫酸缓慢倒入槽中,溶解过程中,溶液温度会上升至 70°C 左右。这时在不断搅拌下慢慢加入硫酸亚锡,直至完全溶解。

配制好的溶液要过滤,然后加入有机添加剂。明胶用冷水浸泡数小时后加热溶解,2-萘酚和樟脑用5~10倍乙醇溶解,甲醛可直接加入。市售光亮剂一般可直接加入到溶液中,具体做法请参阅供应商的使用说明。添加剂加入后要通电处理。

3. 镀液成分及工艺条件的影响

(1) 硫酸亚锡 硫酸亚锡是主盐,在允许范围内采用上限可提高阴极电流密度,加快沉积速度。但浓度过高,镀液分散能力下

降、镀层变暗,结晶粗糙、光亮区变小。浓度过低,不但沉积速度慢,而且镀层易烧焦。

(2) 硫酸 硫酸具有重要作用,它可以防止亚锡水解、降低亚锡离子活度、提高镀液导电能力、提高阴极电流效率等。当硫酸不足时,亚锡离子易氧化成四价锡。

(3) 有机添加剂 有机添加剂主要有稳定剂和光亮剂两类。

① 稳定剂。它可以使镀液中亚锡离子稳定,不易被氧化成四价锡,亦称抗氧化剂。如甲酚磺酸、苯酚、2-萘酚、明胶等,它们可以提高阴极极化,使镀层结晶细密,从而提高镀层质量。

② 光亮剂。酸性光亮镀锡的质量主要取决于所使用的各种光亮剂。各类光亮剂都有提高阴极极化作用,使镀层细密光亮。适量的光亮剂可以提高镀层硬度,增加韧性、可焊性和耐蚀性。光亮剂过高可使镀层变脆,结合力和可焊性下降;光亮剂太少则镀层不光亮。

(4) 阴极电流密度 阴极电流密度应与主盐浓度、温度和搅拌方式相匹配,一般在 $1 \text{ A/dm}^2 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ 范围内变化。电流密度过高,镀层结晶粗糙多孔、边缘易烧焦;电流密度过低,沉积速度慢,镀层不光亮。

(5) 温度 硫酸盐镀锡温度应在 $15^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 之间,温度过高会加快亚锡盐氧化水解、镀液浑浊、镀层粗糙、变暗、发花和可焊性下降;温度过低则电流密度范围变窄,镀层易烧焦,稳定剂的加入可以使用温度上限。

(6) 阳极 酸性镀锡要求采用 99.9% 的纯锡做阳极,为防止阳极泥污染镀液,要用阳极袋。

(7) 搅拌 硫酸盐镀锡不能用空气搅拌,而应采用阴极移动,这有利于防止亚锡氧化,提高电流效率,获得光亮镀层。

4. 硫酸盐光亮镀锡常见故障及纠正方法

硫酸盐光亮镀锡常见故障及纠正方法见表 3.6-5。

表 3.6-5 硫酸盐光亮镀锡常见故障及纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
局部无镀层	① 前处理不良,加强前处理 ② 光亮剂过量,低电流电解
镀层灰暗或发雾	① 铜、铁和 Cl^- 、 NO_3^- 杂质过多,低电流电解 ② 四价锡含量过高,加絮凝剂过滤 ③ 电流密度不当 ④ 光亮剂分解产物累积,活性炭处理过滤
镀层发黄	① 镀后清洗不干净 ② 电流密度过高 ③ 温度过高
镀层粗糙	① 电流密度过高 ② 固体杂质多,过滤,加阳极袋 ③ 硫酸亚锡含量过高,提高硫酸含量
镀层有针孔、麻点	① 阴极移动速度慢 ② 电流密度太高 ③ 光亮剂过量,低电流电解 ④ 有机杂质污染,活性炭处理,过滤
镀层发脆、脱落	① 光亮剂过多,活性炭处理过滤 ② 电流密度过高 ③ 温度太低
光亮度不足	① 光亮剂少 ② 温度过高 ③ 硫酸亚锡高,加硫酸
沉积速度慢	① 电流密度低 ② 温度低 ③ 硫酸亚锡含量低

(二) 氟硼酸盐镀锡

氟硼酸盐镀锡主盐为氟硼酸亚锡,它的溶解度大,可采用高浓度和大电流密度,沉积速度快、镀层细密、光滑、洁白,适合于板、带、线材快速镀锡,氟硼酸盐镀锡工艺规范如表 3.6-6 所示。

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
平平加		1		
氯化钠(NaCl)			7	
浓盐酸(HCl)			0.5	
明胶			0.5	
糖精			0.5	
pH	5~6	4~5	5~6	5
阴极电流密度(A/dm ²)	0.5~1	0.1~0.3	0.5~0.8	
温度(°C)	室温	室温	室温	室温

第七节 镀 铅

一、镀铅层的性质及应用

铅是青灰色金属,质地柔软,硬度 7 HV。铅有良好地抗氧化侵蚀作用,特别是在含有硫以及潮湿的环境中,性能稳定。但是一些强酸,如热硫酸、盐酸、硝酸以及一些有机酸如醋酸、乳酸和草酸等对铅有腐蚀作用。

铅镀层属于阴极性镀层,只有在镀层无孔隙的情况下,铅镀层对钢铁基体才有保护作用。铅及铅盐有毒,不能用作食品包装器皿的镀层。

铅镀层与基体结合力大、孔隙率少,镀层也能精确控制,它可做冷冻用盐水槽防护层,保护金属基体免受气体和液体的腐蚀。

镀铅的种类很多,有氟硼酸盐镀铅,氨基磺酸盐镀铅,醋酸盐镀铅等。

二、氟硼酸盐镀铅

(一) 工艺规范

氟硼酸盐镀铅成分简单,镀液性能稳定,镀层结晶细密,应用较广。它的主要缺点是镀液中含有有毒的氟化物,对设备的腐蚀较严重。氟硼酸盐镀铅工艺规范如表 3.7-1 所示。

表 3.7-1 氟硼酸盐镀铅的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
氧化铅(PbO)							290~320
铅(Pb,以氟硼酸铅形式加入)	120	240	105~120	110~160	110~160		
碱式碳酸铅 ($PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$)						150	
游离氟硼酸(HBF_4)	30	60	40~50	60~120	80~100		
过氧硼酸(H_2BO_3)	13	26.0					
硼酸(H_3BO_3)						105	230~240
氢氟酸(HF)(100%)						120	140~150
骨胶							0.5~1.0
桃胶			0.2	3			
对苯二酚($C_6H_4(OH)_2$)					5~10	0.2	
动物胶 (或陈)	0.2 0.2~1.0	0.2 0.2~1.0					
木素磺酸钠							1.5~2.5
温度(°C)	20~40	20~40	20~25	室温	室温	18~30	18~27
阴极电流密度(A·dm ²)	0.5~5	0.5~7	1	1~3	1~3	1~3	1~8
阳极电流密度(A/dm ²)	1~3	1~3					

(二) 镀液配制

先将硼酸用适量的水加热溶解,再与氟硼酸混合均匀,然后加氟硼酸铅,待全部混溶加水至总体积的 9/10,分析调整各组分,将溶液静置过夜,除去沉淀物,加入溶解的动物胶,再加水至总体积,通电处理若干小时后即可试镀。

(三) 镀液成分及工艺条件的影响

(1) 氟硼酸铅 在氟硼酸盐镀铅中,铅是以氟硼酸盐的形式存在,是主盐。制取氟硼酸铅的方法是:将计算量的碱式碳酸铅或氧化铅用水调成糊状,在搅拌情况下加入氟硼酸中,生成氟硼酸铅,并以 $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2^-$ 离子形式存在于镀液中。

(2) 游离氟硼酸 镀液中过量的氟硼酸可以增加镀液的电导率,使镀层结晶细密,减少生成枝晶的趋势。镀液中游离氟硼酸的含量至少要在 30 g/L 以上,但含量过高则会降低电流效率。

(3) 硼酸 适量的硼酸存在可以防止生成氢氟酸,从而可以避免生成氟化铅沉淀。

(4) 添加剂 在氟硼酸盐镀铅中,添加剂有骨胶、桃胶、动物胶和对苯二酚等。适量的添加剂加入,可以提高镀液的分散能力和覆盖能力、镀层细密光滑;添加剂过少,镀层粗糙、分散能力和覆盖能力差,容易产生枝晶;添加剂过高,则镀层会产生条纹。

(5) 温度 温度过高或过低,均会导致镀层粗糙。

(6) 电流密度 电流密度过高,镀层粗糙;过低,则沉积速度慢。

(7) 阳极 要求用 99.9% 以上含铅量的纯铅制成。

三、氨基磺酸盐镀铅

氨基磺酸盐及其铅盐都是易溶固体,运输方便。镀液性能稳定,而且铋、砷、银等杂质在镀液中溶解度低,适宜于铅的提纯。

氨基磺酸盐镀铅工艺规范如表 3.7-2 所示。

40%。但是镀铁层一般不用来做防护镀层,而普遍用于修复因腐蚀、磨损而失效的工件,在许多行业中均有广泛地应用。

在一些情况下,可用镀铁来代替镀铬对工件进行修复,其对比如表 3.8-1 所示。

表 3.8-1 镀铁与镀硬铬性能对比

指 标	单 位	镀 铁		镀硬铬	备 注
		交-直流 或直流	特殊波形		
结合强度	MPa	≥200	≥260	≥300	镀铬随厚度增加,而结合强度下降
硬 度	HV	430~800	320~600	800~1 000	
沉积速度	mm/h	0.4~0.6	0.6~0.9	0.03~0.06	镀铬厚度难提高,过厚易脆落

镀铁类型有氯化亚铁镀铁、硫酸亚铁盐镀铁、氟硼酸盐镀铁、氨基磺酸盐镀铁、高氯酸盐镀铁等。

二、镀铁工件前处理

镀铁工件除了正常进行除油、除锈外,镀前还需刻蚀处理,这样才能保证镀层与基体间有较高的结合力。刻蚀分盐酸刻蚀、阳极刻蚀和对称交流活化三种。

(1) 盐酸刻蚀 钢铁工件在室温下,浸在 50 g/L~100 g/L 的盐酸溶液中 0.5 min~1 min。

(2) 阳极刻蚀 阳极刻蚀用 30% 的硫酸溶液以铅做阴极,镀件为阳极,根据基体材料选择不同的刻蚀参数。它适用于铸铁、镀铁、低中碳钢等零件。阳极刻蚀工艺参数如表 3.8-2 所示。

表 3.8-2 阳极刻蚀工艺参数

工艺参数 \ 材 质	铸 铁	球墨铸铁、镀铁层	低、中碳钢
阳极电流密度(A/dm ²)	50~70	50~70	50~70
刻蚀时间(min)	0.5	0.5~1	1~1.5
刻蚀后外观	灰色	灰白色	银白色
退钝化膜时间(min)	0.5~1	1~1.5	1.5~2

对于高碳钢、淬火钢、合金钢和表面有硬化层的零件,阳极刻蚀要分二步进行。首先,以阳极电流密度 $4 \text{ A/dm}^2 \sim 5 \text{ A/dm}^2$,电解 $10 \text{ min} \sim 15 \text{ min}$ (碳钢取下限,合金钢取上限)。其次,以阳极电流密度 $60 \text{ A/dm}^2 \sim 80 \text{ A/dm}^2$,电解 $20 \text{ s} \sim 30 \text{ s}$ 。表面应呈银白色。

(3) 对称交流活化 在密度为 $1.21 \sim 1.23$ 的氯化亚铁溶液中,温度 $35^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$, $\text{pH} 0.6 \sim 0.9$,利用对称的交流电冲击,活化零件表面,当金属表面光泽明显减弱后,施加一个正向电流大于负向电流的冲击电流,然后逐渐调大正向电流,最后过渡到直流电镀。

三、氯化亚铁镀铁

(一) 工艺规范

氯化亚铁镀铁有高温氯化亚铁镀铁和低温氯化亚铁镀铁。在 85°C 以上镀铁可以得到延展性较好的镀层,纯度高,内应力低,沉积速度快,分散能力与镀镍相似。在 $30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 条件下镀铁,需对工件进行对称交流活化,可以获得硬度较高,结合力较好的镀层。氯化亚铁镀铁的高温镀铁与低温镀铁工艺规范如表 3.8-3 和表 3.8-4 所示。

表 3.8-3 氯化物高温镀铁工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	150~500	300	350~550	300	300~800
氯化钙(CaCl_2)	200~500			335	
氯化铵(NH_4Cl)		60~80			
氯化钠(NaCl)			50~100		
二氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)		150~250			
盐酸(HCl)	0.2~0.7		0.5~0.7		3~4
pH	1.2~1.5	1.5~2.5	1~2	0.8~1.5	4~5
温度($^{\circ}\text{C}$)	90~100	65~70	95~105	90	100~105
阴极电流密度(A/dm^2)	10~20	8~12	10~20	6.5	20~40
搅拌及循环过滤	需要	需要	需要	需要	需要

表 3.8-4 氯化物低温镀铁工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	300~400	300~400	350~400	400±50	450~500
氯化钠(NaCl)		10	10~20		
二氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)			1~5		
硼酸(H_3BO_3)			5~8		
pH	1~1.5	1~1.5	1~2	1.5~2	1~2
温度($^{\circ}\text{C}$)	30~50	30~40	30~55	20~40	25~50
阴极电流密度(A/dm^2)	15~25	15~20	15~30	20~30	20~40

(二) 镀液配制

氯化亚铁镀铁溶液配制有三种方法：直接用氯化亚铁配制，用铁屑和盐酸配制以及三氯化铁还原配制。

1. 氯化亚铁配制法

将市售的氯化亚铁直接溶于稀盐酸溶液(10:1)中,再将其他材料用水溶解后加入镀槽、搅拌均匀,分析调整至工艺规范,然后

3. 三氯化铁还原法

用 $\text{pH} < 1$ 的稀盐酸溶解三氯化铁, 用铁屑和 1 : 1 的稀盐酸来还原三价铁, 反应时 pH 应保持在 1 以下, 要分批加入, 以免过热, 至溶液变绿。过滤、静置 24 h 后, 即可按第一种方法配制镀液。

(三) 镀液成分及工艺参数的影响

(1) 氯化亚铁 氯化亚铁为主盐, 其浓度可在较大范围内 (250 g/L ~ 500 g/L) 变化, 随主盐浓度升高允许电流密度增加, 沉积速度加快, 但硬度下降, 韧性提高, 镀层易粗糙; 浓度过低, 则沉积速度变慢, 脆性增加, 硬度提高。

亚铁在空气中易氧化成三价铁, 温度升高和 pH 升高, 氧化加剧。低温、低 pH 有利于镀液稳定。

(2) 附加盐 镀液中加入碱金属或碱土金属是为了提高镀液的导电能力。氯化钙可降低镀液的挥发性; 氯化铵可提高硬度和减慢亚铁氧化速度; 二氧化锰有细化晶粒的作用, 同时也是抗氧化剂, 抑制亚铁氧化。

(3) pH 镀铁阳极电流效率接近 100%, 阴极电流效率低于 100%, 故 pH 在施镀过程中必然升高, 当 $\text{pH} > 2.5$ 时就可生成胶状的氢氧化铁, 将降低电流效率, 导致镀层应力大、脆性高和麻点, 必须用盐酸经常调整 pH 。

(4) 温度 随温度升高可允许电流密度增大, 沉积速度快。但镀液中二价铁易氧化成三价铁, 镀液性能不稳定, 造成镀层质量下降。

(5) 阴极电流密度 在一定电流密度范围内, 随电流密度升高, 镀层硬度增加, 但超过这一范围, 镀层硬度不再增加而镀层变得粗糙。

(6) 阳极 镀铁阳极应为纯铁或含碳量不超过 1% 的钢材。一般阳极与阴极面积比为 0.5 ~ 0.7 : 1 为宜。阳极应装入阳极

袋,停镀一天以上应将阳极取出。

(7) 杂质 金属杂质锌、铜、镍、铅和钴对镀铁有害。0.2 g/L 以上的锌能使镀层应力增大;铜含量在 0.2 g/L 以上会形成海绵状镀层;铅大于 0.1 g/L,镍和钴大于 0.2 g/L,则在高温槽中低电流密度区造成镀层粗糙,镀液分散能力下降。金属杂质可用瓦楞阴极,在 0.5 A/dm² 的电流密度下处理清除。少量的有机杂质会使镀层变脆、出现针孔,可用活性炭处理,以后定期过滤。

(四) 镀后处理

镀铁零件取出清洗后,要在 5%~10% 的 NaOH 或 Na₂CO₃ 溶液中浸泡 30 min,水洗,烘干。如若除氢,则在 200°C~230°C 下保温 2 h~3 h,然后自然冷却。必要时可涂防锈油保护。

(五) 氯化亚铁镀铁常见故障及纠正方法

氯化亚铁镀铁常见故障及纠正方法如表 3.8-6 所示。

表 3.8-6 氯化亚铁镀铁故障及纠正方法

故障现象	产生的原因及纠正方法
铁镀层脱落	<ul style="list-style-type: none"> ① 前处理不良,加强除油和除锈 ② 刻蚀不良 ③ 电流中断,应重新刻蚀 ④ 夹具接触不良 ⑤ 工作时直接加冷水和加酸 ⑥ 温度太低,pH 低,电流密度太大,镀层过厚
修复麻点镀铁后内部无铁层	<ul style="list-style-type: none"> ① 主要麻点很深,没有喷平 ② 麻点内锈蚀未除净,用酸或喷砂处理
电镀后铁层与零件生锈	<ul style="list-style-type: none"> ① 镀铁液没有清洗干净 ② 中和液浓度低,中和时间短,或者没有中和 ③ 零件表面水分未吹干或烘干,干燥后涂油保护
镀层粗糙、毛刺和结瘤	<ul style="list-style-type: none"> ① 镀液中 Fe³⁺ 多,可在酸化槽液中加入铁阳极使 Fe³⁺ 还原 ② 电解液污染,沉淀物多,过滤镀液 ③ 电流密度过大 ④ 阳极面积太大或过长

续 表

故障现象	产生的原因及纠正方法
镀层厚度不均匀	① 零件之间距离太近 ② 阳极板太长或过短 ③ 零件直径太大,极距有效空间太小,改象形阳极或四周均匀放阳极
镀层硬度低	① 温度太高或氯化亚铁浓度高 ② 电流密度太低 ③ pH 太高,可加盐酸调低
镀层有黑条纹	① 氯化亚铁浓度低 ② pH 太低,加入铁屑或放入铁阳极 ③ 电流密度太大 ④ 杂质多,通小电流处理
镀液浑浊	① Fe^{3+} 含量过高,酸化镀液,加铁屑使 Fe^{3+} 还原 ② 配制镀液用水质太差,用去离子水
沉积速度慢	① 氯化亚铁含量低 ② 阳极导电不良 ③ 电流密度过低

四、硫酸亚铁镀铁

(一) 工艺规范

硫酸亚铁镀铁镀液比较稳定,可在室温下工作,镀液的腐蚀性较低。镀层光滑,呈浅灰色,可镀较厚的镀层。但是硫酸亚铁镀铁沉积速度较慢,分散能力也较差,镀层较脆,镀后需热处理。这种镀液也可在高温下工作,沉积速度加快,但生成 $Fe(OH)_2$ 沉淀物较多,镀层亦较脆。硫酸亚铁镀铁工艺规范如表 3.8-7 所示。

表 3.8-7 硫酸亚铁溶液镀铁的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	350	300~400					
硫酸(H_2SO_4)							1.5~5.5
硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)			250	150~210	163	400~500	400~450
硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)			120		100		
硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)				125~200			
硫酸钾(K_2SO_4)						150~200	
硫酸锰(MnSO_4)						1~3	
草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)						1~3	
氯化钠(NaCl)							200~230
pH	2.8~3.4	1~1.5	4.0~5.5		5~5.5	2.0~7.5	
温度(℃)	25	30~50	25	25	室温	70~80	90~98
电流密度(A/dm ²)	2	15~20	2	0.5~2.5	0.6~0.7	3~7	15~20

(二) 镀液配制

先在水中加少量硫酸,然后将硫酸亚铁溶于其中,将其他材料分别用水溶解后加入,搅拌均匀,加水至规定体积。用硫酸调 pH 至 0.5,加入除油铁屑。还原 24 h~48 h,取出铁屑、过滤后调整 pH 至工艺规范,即可试镀。

(三) 镀液成分及工艺参数的影响

(1) 硫酸亚铁 是主盐,为浅绿色结晶,如发黄,说明已氧化成三价铁,不能应用。硫酸亚铁含量过少,沉积速度慢,镀层易发脆;含量过高,则镀层硬度降低,表面粗糙。

(2) 硫酸钾 可增加镀液导电能力和抗氧化能力。

(3) 硫酸锰 能提高镀液的抗氧化能力,改善镀层外观,使镀层均匀、平滑、光亮。

(4) pH pH 过高镀液不稳定,易浑浊,三价铁含量增加,镀层粗糙、疏松;pH 过低则零件易腐蚀,镀层脆性增加。

(5) 温度 温度对镀层质量有明显影响。温度升高,镀层硬

度和脆性降低,韧性增加;温度过低,镀层脆性增加,沉积速度变慢,甚至在阴极上只放出氢气而无铁沉积。

(6) 电流密度 电流密度应与温度、硫酸亚铁浓度、pH 相协调。高温、高电流密度可获得结晶细密的镀层,沉积速度也加快。但是电流密度过高,镀层硬度和脆性增加,表面粗糙,凸凹不平。电流密度过低,则沉积速度慢,镀层发黑、疏松,与基体结合力不强。

(7) 搅拌 不宜用压缩空气,可用阴极移动或循环过滤。

五、其他镀铁工艺规范

其他镀铁工艺规范如表 3.8-8 所示。

表 3.8-8 其他镀铁工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	氟硼酸盐			氨基磺酸盐	高氯酸盐	
	1	2	3	4	5	6
氟硼酸亚铁[Fe(BF ₄) ₂]	226	60	280~320			
氯化钠(NaCl)	10			23~60		100
硫酸亚铁(FeSO ₄ ·7H ₂ O)		300				
氯化铵(NH ₄ Cl)		40				
氨基磺酸铵(NH ₂ SO ₃ NH ₄)				23~45		
亚铁离子(Fe ²⁺)				68~113		
高氯酸亚铁[Fe(ClO ₄) ₂]					250	250
高氯酸(HClO ₄)					2	2
硼酸(H ₃ BO ₃)			18~20			
pH	3.0~3.4	3~4	3.2~3.6	2.5~3.3	1~2	1~2
温度(°C)	57~63	60	40~60	43~66	75	75
电流密度(A/dm ²)	2~6	4	5~15	1~10	12	12

第九节 镀 银

一、镀银层的性质及应用

银是一种白色光亮、可锻可塑的贵重金属,镀银层有优良的导热和导电性能;易于抛光,有很高的反光性能,焊接性能和结合强度良好。所以在电子工业、通讯设备、仪器仪表、航空、光学仪器以及高频元件和波导等方面都有广泛地应用。

镀银是最古老的镀种,镀银的方法很多,有氰化物镀银,硫代硫酸盐镀银,磺基水杨酸镀银,亚氨基二磺酸铵(N-S)镀银,烟酸镀银等。其中氰化物镀银层性能良好,但因氰化物有剧毒,应有限制地使用,硫代硫酸盐镀银,也有较好的效果。

二、氰化物镀银

氰化物镀银的镀液主要成分是银氰络盐和一定量的游离氰化物组成。氰化物有剧毒,操作现场必须有良好的通风设备,对废液要全部回收,严格处理。

为获得光亮镀层,可适当加入添加剂。氰化物镀液性能稳定,分散能力和覆盖能力好,镀层结晶细密,外观呈银白色,非常美观。

氰化物镀银工艺规范如表 3.9-1 所示,镀硬银工艺规范如表 3.9-2 所示。

表 3.9-1 氰化物镀银工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	普通镀银		光亮镀银			
	1	2	1	2	3	4
氰化银钾(KAg(CN) ₂)				20~40 (以Ag计)	67.5	55
氰化银(AgCN)		50~100			115)	
氯化银(AgCl)	35~40		55~65			
氰化钾(总)(KCN)	55~75		70~75		92.3(115)	135
氰化钾(游离)	30~38	45~120		挂 90~150 滚 1.0~200		
氢氧化钾(KOH)		4~10		5~10		
碳酸钾(K ₂ CO ₃)	15~30	15~25			22	10
1,4-丁炔二醇(C ₄ H ₆ O ₂)			0.5			
2-巯基苯骈噻唑(C ₇ H ₆ NS ₂)			0.5			
光亮剂				需要	需要	56 光亮剂 4 (mL/L)
温度(°C)	15~35	28~45	15~35	挂 20~40 滚 18~30	20~50	15~25
电流密度(A/dm ²)	0.3~0.6	0.35~3.5	0.5~1	挂 0.5~4 滚 0.5~2	0.5~0.6	0.5~1.2
阴极移动(次/min)				需要	需要	功能性

表 3.9-2 镀硬银工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
银(以氰化银形式加入)	22~32			
氯化银(AgCl)			35~45	40~50
硝酸银(AgNO ₃)		35~45		
氰化钾(总)(KCN)		80~90		70~85
氰化钾(游离)	60~120		15~25	
碳酸钾(K ₂ CO ₃)	10~20		25~35	10~20
酒石酸钾钠(C ₄ H ₄ KNaO ₆ ·4H ₂ O)	10~20	40~50		20~30

续表

溶液组成(g·L)与工艺条件	1	2	3	4
氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)			0.8~1.2	
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)				30~40
酒石酸钾($\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)	2~3	1.5~3.0		
光亮剂 LC-I MU(ml/L)	7~8			
温度($^{\circ}\text{C}$)	10~25	18~22	15~25	15~35
阴极电流密度(A/dm^2)	0.1~0.2	1~2	0.8~1.0	0.8~1.5
阳极电流密度(A/dm^2)		<0.5	0.1~0.5	<0.7
阴极移动(次/min)或搅拌	需要搅拌	20		12~16(r/min)
适用范围		挂镀	挂镀	滚镀

镀液中加入适量的碳酸钾是为了提高导电能力。硫代硫酸钠和二硫化碳是光亮剂,它们的加入可获得半光亮镀层。

氰化物镀银镀液维护较容易,通常只需根据分析结果和镀层外观控制镀液即可。

三、硫代硫酸盐镀银

(一) 工艺规范

硫代硫酸盐镀银溶液主要采用硫代硫酸钠或硫代硫酸铵作络合剂,银盐可选择氯化银、溴化银或硝酸银。硫代硫酸钠或硫代硫酸铵与焦亚硫酸钾或亚硫酸钾,任选两种配制,效果相同。这种镀液成分简单,配制方便,分散能力好,电流效率高,镀层细密,可焊性好。主要缺点是镀液不很稳定,镀层中含有少量的硫。硫代硫酸盐镀银工艺规范如表 3.9-3 所示。

表 3.9-3 硫代硫酸盐镀银工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
硝酸银(AgNO ₃)	45~50	40~45	40~50
硫代硫酸铵[(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃]	230~260		200~250
硫代硫酸钠(Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O)		200~250	
焦亚硫酸钾(K ₂ S ₂ O ₅)		40~45	40~50
醋酸铵(NH ₄ AC)	20~30	20~30	
无水亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃)	80~100		
硫代氨基脲(CH ₅ N ₃ S)	0.5~0.8	0.6~0.8	
SL-80 添加剂(mL/L) ^①			8~12
辅加剂 ^②			0.3~0.5
pH	5~6	5~6	5~6
温度(°C)	15~35	室温	室温
阴极电流密度(A/dm ²)	0.1~0.3	0.1~0.3	0.3~0.8
阴极和阳极面积比	1:2~3	1:2	1:2~3

① SL-80 添加剂、辅加剂,由广州电科所研制。

注:配方 1、2、3 均适用于挂镀;配方 3 适于光亮镀银。

(二) 镀液配制

(1) 将计量的硫代硫酸铵溶于欲配镀液体积 1/3 的去离子水中。

(2) 将计量的硝酸银和焦亚硫酸钾分别溶于 1/4 欲配镀液体积的去离子水中,并在搅拌下将焦亚硫酸钾溶液倒入硝酸银溶液中,使之成为焦亚硫酸银悬浊液。

(3) 立即把焦亚硫酸银悬浊液倒入(1)中,搅拌,使银离子 Ag⁺ 与硫代硫酸铵络合,生成微黄色清晰溶液。

(4) 将配制好的溶液静置过夜,过滤后加入 SL-80 添加剂和辅加剂,并加入去离子水至规定体积。

(三) 工艺维护

(1) 镀液中主要成分应定期分析并及时调整。硝酸银, 焦亚硫酸钾, 硫代硫酸铵的比例应是 1 : 1 : 5 较为适宜。

(2) 不能单独将硝酸银直接加入硫代硫酸铵溶液中, 而应按 1 : 1 的比例与焦亚硫酸钾混合后加入, 以免生成 Ag_2S 沉淀。

(3) 用弱酸调整 pH, 不要用强酸。

(4) 杂质铁会使镀液出现黄色 (Fe^{2+}) 和棕色 (Fe^{3+}) 沉淀, 但过滤后对镀层影响不大; $\text{Cu}^{2+} > 5 \text{ g/L}$ 时, 会使低电流区镀层变暗, $\text{Pb}^{2+} > 0.5 \text{ g/L}$ 时, 镀液出现沉淀, 镀层开始变暗, 光亮范围变小。可采用低电流密度通电处理, 将 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 除去。

(5) 添加剂 SL-80 是含氮有机化合物和含环氧集团化合物的缩合物, 消耗量为 $100 \text{ mL/kA} \cdot \text{h}$, 辅加剂消耗量很少, 无须经常添加。SL-80 添加剂能明显提高镀液的覆盖能力, 扩大电流密度范围, 使镀层结晶细密、光亮, 呈银白色。

(6) 镀银所用阳极应是经过轧制再结晶纯银, 纯度应在 99.9% 以上。

四、其他镀银工艺

其他镀银工艺如表 3.9-4 所示。其中 N-S 镀银镀液成分简单, 配制方便, 便于维护, 镀层细密光亮, 镀液分散能力较好。镀层可焊性、耐蚀性、抗硫性和与基体结合力良好。但镀液中氨易挥发, pH 变化大, 对杂质铜和铁敏感。

表 3.9-4 其他镀银工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	N-S 镀液	磺基水杨酸镀液		烟酸镀液
硝酸银 (AgNO_3)	30~40	20~40	25~40	42~50
亚氨基二磺酸铵 ($\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$)	80~120			
硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	100~140			

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	N-S 镀液	磺基水杨酸镀液		烟酸镀液
柠檬酸铵[(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇]	1~5			
磺基水杨酸 (HOOC ₂ H ₄ COOH·SO ₃ H·2H ₂ O)		100~140	120~150	
醋酸铵(NH ₄ AC)		46~68		11
氨水(NH ₃ ·H ₂ O)(mL/L)		44~65		32
总氨量(以醋酸铵与氨水 1:1 加入)		20~30	25~30	
氢氧化钾(KOH)		8~13	10~13	45~55
烟酸(C ₆ H ₅ O ₂ N)				50~110
碳酸钾(K ₂ CO ₃)				70~82
pH	8.2~9	8.5~9.5	8.5~9.5	9~9.5 (用 HAC、KOH 调)
温度(°C)	室温	室温	室温	室温
阴极电流密度(A/dm ²)	0.2~0.4	0.2~0.4	0.2~0.1	0.2~0.4

磺基水杨酸镀液性能与 N-S 镀液接近,只是覆盖能力略次于 N-S 镀液。

五、镀前处理

一般镀件基体多为铜合金,铜电位比银的电位负,当铜零件与镀银液接触时,就会发生置换反应,所得置换银层与基体铜结合力很差,还会造成镀液的 Cu²⁺ 污染。为了保证镀银层与铜基体有较高的结合力,除了按常规除油和除氧化层外,还必须对铜零件进行预处理,主要方法有浸银和预镀银,工艺规范如表 3.9-5 和表 3.9-6 所示。

铬酸盐钝化成本低,操作简单,维护方便,但防变色能力较差。有机化合物钝化,抗变色能力好,抗湿、抗硫性能也比铬酸盐钝化膜好,但抗大气因素(如光照)性能要比铬酸盐钝化膜差一些。

(三) 电化学钝化

电化学钝化就是将镀银的零件在阴极上通电钝化,形成钝化膜。这种膜抗变色能力强,几乎不改变镀层的焊接性能和外观色泽。其工艺规范如表 3.9-10 所示。

表 3.9-10 电化学钝化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
铬酸钾(K_2CrO_4)	8~10			
重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)		8~10	30~40	25~35
碳酸钾(K_2CO_3)	6~8	6~10		
氢氧化铝($Al(OH)_3$)			0.5~1.0	
pH	9~10	10~11	5~6	6~9
温度($^{\circ}C$)	10~35	室温	10~35	
阴极电流密度(A/dm^2)	0.5~1.0	0.5~1.0	0.05~0.1	0.1
时间(min)	2~5	2~5	5~6	1

注: 1. 配方 3 中加入氢氧化铝胶粒,在电流作用下,电泳到银层表面上,对钝化膜孔隙起了填充作用,提高膜层的致密性,增强了抗变色能力。

2. 电化学钝化阳极采用不锈钢。

(四) 涂覆有机保护层

利用有机涂层能有效地防止腐蚀介质对银镀层的侵蚀,防止银层变色,方法简单适用,被广泛应用。其工艺规范如表 3.9-11 所示。

表 3.9 11 有机保护层的工艺规范

配方类型	溶液及使用方法	溶液组成	使用方法			
			方法	浸渍时间 (min)	烘 干	
					温度(°C)	时间(hour)
1A 防银变色剂		S组分 2~4.5(g/L) P组分 0.1(g/L) pH 4.5~5.5(用醋酸调) 温度 15~30(°C)	浸渍法	2~5	100~110	10~15
CSA-2 防银变色剂		CSA-2 0.5~1.0(g/L) 乙醇 10~15(ml/L) PC 添加剂 6~10(ml/L) 温度 25~60(°C)	浸渍法	2~3	60~70	烘干 为止
BY-2 电接触固体薄膜润滑剂		BY-2 2~4(g) 120# 汽油 100(ml) 温度 60~70(°C)(水浴加温)	浸渍法	1~2	70~75	20
DIB-823 电接触固体薄膜保护剂		DIB-823 2g 120# 汽油 60 ml. 正丁醇 40 ml. 温度 60~70(°C)	浸渍法	0.5~1	110~120	20
丙烯酸清漆			浸渍或 喷涂	浸 0.5 取 出甩去多 余漆	120	60 或自 然晾干

第十节 镀 金

一、镀金层的性质及应用

金是一种黄色的、柔软的、非常耐腐蚀的贵金属,硬度25 HV。

镀金层的性能优越,化学稳定性好,易于抛光,延展性好。它特别耐腐蚀、导电性能好、易焊接、耐高温、在空气中不变色,广泛应用于钟表、仪器仪表、首饰、工艺品、印刷线路板、接插件等方面。

对于铁、铜、银及其合金而言,镀金层属阴极性镀层,镀层的孔隙影响其防护性能。

常用的镀金工艺有碱性氰化物镀金,酸性和中性镀金以及亚硫酸盐镀金等。

二、碱性氰化物镀金

碱性氰化物镀金液中,金以 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 形式存在,镀液中有游离的氰化物。这种镀液分散能力和覆盖能力好,镀层细密光亮。但镀层孔隙较多,不适宜印刷板电镀。

碱性氰化物镀金工艺规范如表 3.10-1 所示。

表 3.10-1 碱性氰化物镀金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
金(以金氰化钾($\text{KAu}(\text{CN})_2$)形式加入)	4~5	3~5	1~12	1	12	1~5
氰化钾(KCN_g)	15~20	15~25	30		90	
游离氰化钾($\text{KCN}_{游}$)		3~6		16		8~10
氢氧化钠(NaOH)						1
碳酸钾(K_2CO_3)	15		30	10		100
钴氰化钾($[\text{K}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)]$)				12		
磷酸氢二钾(K_2HPO_4)			30			
银氰化钾($[\text{K}(\text{Ag}(\text{CN})_2)]$)					0.3	
镍氰化钾($[\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$)					15	
硫代硫酸钠($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$)					20	
温度($^{\circ}\text{C}$)	60~70 或室温	60~70	50~65	70	21	55~60
pH	8~9		12			
电流密度(A/dm^2)	0.05~0.1	0.2~0.3	0.1~0.5	2	0.5	2~4
阳极材料	金、铂	金	金	金	金	金

注:配方 1、2 为一般镀金溶液。配方 3 由于溶液腐蚀铜合金基体,故不宜用于印刷板电镀。配方 4 为镀硬金溶液。配方 5 为镀亮金溶液,镀层为全光亮,稍带绿色。配方 6 为加厚镀金溶液。

三、酸性和中性镀金

酸性和中性镀金液中,金以 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的形式存在。这种镀液性能稳定,毒性小。镀层光亮平滑、硬度高、耐磨性好、孔隙率低,可焊性好。适用于印刷电路板镀金等。

酸性和中性镀金工艺规范如表 3.10-2 所示。

表 3.10-2 酸性和中性镀金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
金氰化钾 $\text{KAu}(\text{CN})_2$				20
金(以 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式加入)	10	30	6~8	
柠檬酸 $(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$		18~20		
柠檬酸钾 $(\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$		28~30		
柠檬酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	100			
酒石酸锶钾 $\text{K}_2\text{Sr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$	0.05~0.3			
氯化镍钾 $(\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4)$			2~4	
硫氰酸钾 (KCNS)	70			
磷酸氢二钾 (K_2HPO_4)			25~30	10
磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)				10
温度($^{\circ}\text{C}$)	30~40			60~70
pH	5.2~5.8	5.2~6.0	6.5~7.5	挂镀 6.5~10.5 滚镀 10~10.5
电流密度 (A/dm^2)	0.2~0.5	0.3~0.5	0.2~0.4	挂镀 0.1~0.2 滚镀 0.4~0.6
阳极材料	金	铂、石墨、 不锈钢	不锈钢	

四、亚硫酸盐镀金

(一) 工艺规范

在亚硫酸盐镀金液中,金以 $\text{KAu}(\text{SO}_3)_2$ 的形式加入,络合剂可用亚硫酸钠或亚硫酸铵。这种镀液分散能力和覆盖能力良好,

电流效率高,可达100%,镀层细密光亮,沉积速度快,孔隙率低,镀层与镍、铜、银金属结合牢固。镀液中加入硫酸钴、乙二胺四乙酸二钠或酒石酸锑钾可获得硬金镀层。但因阴极不溶解,需经常补加镀液中的金含量。亚硫酸盐镀金工艺规范如表3.10-3所示。

表 3.10-3 亚硫酸盐镀金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
亚硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	150~250			
金(Au)	5~25	25~35 (以 AuCl_3 形式加入)	10~15	8~15 (以 HAuCl_4 形式加入)
亚硫酸钠 $(\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$		120~150	140~180	(无水) 150~180
柠檬酸钾 $(\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	80~120		80~100	
柠檬酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$		70~90		
EDIA		50~70	40	2~5
硫酸钴 $(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$		0.5~1	0.5~1	0.5~1
氯化钾(KCl)			60~100	
磷酸氢二钾 (K_2HPO_4)				20~35
硫酸铜 $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$				0.1~0.2
pH	8.9~9.5	6.5~7.5	8~10	9.0~9.5
温度(°C)	15~65	室温	10~60	45~50
搅 拌	阴极移动	空气搅拌		阴极移动 20~30(次/min)
电流密度(A/dm ²)	0.1~0.8	0.2~0.3	0.3~0.8	0.1~0.4
阳 极	金	金	金	金板 (99.99%)

注:1. 阳极金板为不溶性电极。

2. 镀液黏度大,需机械搅拌或阴极移动,20次/min~30次/min。

3. 配方1中加0.05g/L~0.15g/L的酒石酸锑钾可提高硬度。

(二) 镀液配制(以配方 1 为例)

(1) 将计算量的三氯化金用蒸馏水配成含金量为 20%~25% 的溶液,然后用 50% 的氢氧化钾溶液中和到 pH8~10,此时得到浅棕色溶液。中和反应为放热反应,温度要控制在 25℃ 以下。中和过程中,溶液颜色发生变化,由淡黄色透明→不透明橙红→透明橙红(pH=7 时透明)→浅棕色。

(2) 将计算量的亚硫酸铵溶解于 50℃~60℃ 的蒸馏水中。

(3) 在不断搅拌情况下,缓慢地将溶液(1)加入到溶液(2)中,则可得浅黄色透明溶液。继续加热至 55℃~60℃,溶液变成无色透明溶液。

(4) 加入计算量的柠檬酸钾,并稀释至所需体积,溶液的 pH 为 8.5。

(5) 三氯化金与雷酸金制备 三氯化金与雷酸金的制备过程如下。

① 三氯化金制备。将纯金(99.98%)切碎,洗净烘干,在良好的通风条件下,用王水在水浴加热条件下将金溶解(1 g 纯金需浓硝酸 2.7 mL,浓盐酸 8 mL),溶完后在不断搅拌下加热浓缩(不得超过 100℃),除去二氧化氮,直到获得血红色的浓稠物——三氯化金,冷却备用。

② 雷酸金制备。用五倍体积的蒸馏水溶解三氯化金,然后在不断搅拌下缓慢加入氨水(1 g 纯金约需 10 mL 氨水),生成浅黄色沉淀——雷酸金。在搅拌下不断加水蒸发除氨,直至无氨时为止,然后过滤。用热水冲洗 3~4 次即得雷酸金。制备雷酸金过程中不得干燥,制得后尽快使用,以防爆炸。

(三) 镀液成分及工艺参数的影响

(1) 三氯化金、雷酸金 它们是镀液的主盐。含金量较高,允许较高的电流密度;如含金量过低,电流密度范围变窄,镀层色泽变差。

(2) 亚硫酸铵、亚硫酸钠 它们是一种络合剂。与氨一起和金离子生成亚硫酸金铵(或亚硫酸金钠)双络合物,提高了阴极极化,改善了镀液的分散能力和覆盖能力。如含量过高,阴极会析氢,降低电流效率;含量过低,镀层粗糙,无光泽。游离的亚硫酸根,常被空气中的氧氧化成硫酸根,需经常补充。

(3) 柠檬酸钾、柠檬酸铵 它们具有络合和缓冲作用,并能提高镀金层与基体间的结合力。

(4) 硫酸钴 它可以提高金镀层的硬度。

(5) pH pH对镀液稳定性有很大影响, $\text{pH} < 8$ 金就有还原的倾向, $\text{pH} < 6.5$ 镀液浑浊。因此要用氨水经常调整 pH,使 pH 控制在 8 以上,这是控制镀液稳定的重要因素。

(6) 温度 镀液加温应防止局部过热,以免分解析出黑色硫化金,最好用水浴间接加温。温度升高,可以扩大电流密度范围,加快沉积速度。

(7) 搅拌 应不间断地空气搅拌或阴极移动,以免阳极区 pH 下降而影响镀液的稳定性。

五、金的回收

金的回收主要有两种方法。

方法一:在良好的通风条件下,将镀金废液置入瓷皿中,加热蒸发至黏稠状,用五倍的蒸馏水稀释,在不断搅拌下加入经盐酸酸化过的硫酸亚铁,直至不再析出沉淀物为止。金呈黑色粉状,沉淀在瓷皿底部,将沉淀物先用盐酸,后用硝酸蒸煮,然后用蒸馏水清洗数次烘干。

方法二:在良好通风条件下,用盐酸将镀金废液 pH 调整为 1,加热到 $70^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$,在不断搅拌下加入锌粉,至溶液变成半透明的黄白色,有大量金粉被沉淀下来为止,在整个过程中保持 pH 为 1。将沉淀的金粉用盐酸、硝酸蒸煮,然后用蒸馏水清洗数次烘干即可。

第十一节 镀其他单金属

一、镀铂

(一) 工艺规范

铂是银白色金属,化学稳定性很高,即使是在高温条件下也不会氧化,在常温下能耐酸和碱,但易溶于王水。镀铂层硬度高、电阻小,可钎焊。

镀铂层主要用途是镀在钛上做不溶性阳极,这种阳极即使是在含氯的镀液中使用耐蚀性能仍然很好。镀铂工艺规范如表 3.11-1 所示。

表 3.11-1 镀铂工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	亚硝酸盐型	氨基磺酸盐型	其他			
			1	2	3	4
亚硝酸二氨铂 [Pt(NH ₂) ₂ (NO ₂) ₂]	17	10~20				
铂[以 H ₂ Pt(NO ₂) ₂ SO ₄ 形式]			5			
铂[以 K ₂ PtCl ₆ 形式]				12		
铂[以 (NH ₄) ₂ PtCl ₆ 形式]						2
铂[以 H ₂ PtCl ₂ 形式]					20	
硝酸铵(NH ₄ NO ₃)	100					
亚硝酸钠(NaNO ₂)	10					
氢氧化铵(NH ₄ OH)(28%)	50					
氨基磺酸(H ₂ NSO ₂ OH)		50~100				
磷酸氢二钠 (Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O)						120
硫酸(H ₂ SO ₄)			全 pH2			

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	亚硝酸 盐型	氨基磺 酸型	其 他			
			1	2	3	4
氢氧化钾(KOH) 盐酸(HCl)				15	250 ml/L	
pH	>9	<2				4.8
温度(℃)	95~100	60~80	40	75	65	60
电流密度(A/dm ²)	1~3	1~5	0.5	0.75	2.5	0.4~0.5
阳极电流效率(%)	25~30	45~55				

(二) 亚硝酸二氨铂(P盐)的制备

将 195 g 氯铂酸和 170 g 氯化钾分别配成 10% 的溶液, 然后高温搅拌混合。这时生成氯铂酸钾沉淀, 放置 4 h 后抽滤, 母液保留回收, 沉淀物用蒸馏水洗 3~4 次。加 100 mL 蒸馏水调成糊状, 在砂浴中加热。然后加入由 100 g 亚硝酸钠溶于 150 mL 蒸馏水中配成的溶液, 继续加热至 90℃ 时, 开始析出 NO_2 , 温度控制在 105℃, 使反应完全, 得黄绿色液体, 冷却后一次加入 3.5 g 氨水 (25%), 把瓶口塞紧, 摇匀, 放置过夜。抽滤并洗涤结晶, 用 2 L 沸水重结晶, 即为 P 盐。

(三) 镀液配制

(1) 将计算量的 P 盐加热溶于 5% 的氨水中。

(2) 称取所需量的硝酸铵、亚硝酸钠混合溶于蒸馏水中, 过滤后加入上述 P 盐中。

(3) 将溶液煮沸并通电处理至试样镀层光亮, 不脱皮即可正式生产。处理过程中始终保证 $\text{pH} > 9$ 。

(四) 镀液成分及工艺参数的影响

(1) 亚硝酸二氨铂 它是镀液的主盐。金属铂的含量必须维持在 6 g/L 以上。含量过少, 镀层发灰以致变黑; 含量过高, 则镀层粗糙。

(2) 硝酸铵 它是导电盐,能提高镀液的导电能力和分散能力。初配时加入,一般不需补加。

(3) 亚硝酸钠 它能防止P盐的分解,使镀液稳定,初配时加入,一般不需补加。

(4) pH值 整个电镀过程中必须保持pH=9,否则镀层发灰或发黑。应经常用氨水调整pH。

(5) 温度 温度必须控制在90℃以上,否则沉积速度慢,镀层发黑。

(6) 阴极电流密度 电流密度范围为2 A/dm²~3 A/dm²。过低,沉积速度慢,镀层发灰;过高,镀层粗糙以致脱皮。

二、镀铬

铬是银白色金属并有光泽,在室温下耐酸碱,对硫化物稳定。铬镀层光亮,耐变色,硬度高、耐磨,接触电阻小,但不能钎焊,在高温下易氧化。

铬可以做装饰镀层,还广泛应用于功能性镀层,如光学仪器零件,电接触件等。

电镀铬工艺常用的有硫酸型、磷酸型和氨基磺酸型等,其工艺规范如表3.11-2所示。

表 3.11-2 镀铬工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	硫酸型 (薄层)	硫酸型 (厚层)	磷酸型	氨基磺 酸型
铬(Rh)	1.5~2.5 (硫酸铬)	4~10 (硫酸铬)	8~12 (磷酸铬)	2~4 (氨基磺酸铬)
硫酸(H ₂ SO ₄) <i>c</i> =1.84)	12~15	40~90	60~80 (磷酸85%)	20~30 (氨基磺酸)
硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)(mg/L)				600
硝酸铅[Pb(NO ₃) ₂](mg/L)				500

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	磷酸盐型	铵盐型
氯化铵(NH ₄ Cl)		10~20
氢氧化铵(NH ₄ OH, 25%)		30~40(ml/L)
氨(游离)(NH ₃)		1~6
苯甲酸	2.5	
pH	6.5~7.0	9.0~9.2
温度(°C)	50~60	15~35
电流密度(A/dm ²)	0.1~0.2	0.25~0.5
阴极电流效率(%)	90左右	90左右
阳极材料	纯石墨	铂板、钽或纯石墨

四、镀铟

铟是银白色非常柔软的金属,硬度只有 12 HV,熔点 155°C。铟在干燥大气中很稳定,不易失去光泽,常用镀铟层做金属反光镜。铟可以镀在铅上,经热处理后,表面层形成铅铟合金,作为具有良好抗蚀性能的减摩层。

最常见的镀铟工艺为硫酸盐型,其工艺规范如表 3.11-4 所示。

表 3.11-4 硫酸盐镀铟工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2
硫酸铟[In ₂ (SO ₄) ₂]	20~50	50
硫酸钠(Na ₂ SO ₄)	0~10	
硫酸铝[Al ₂ (SO ₄) ₃]		6
硫酸(H ₂ SO ₄)		30
胶		0.01

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2
pH	2~2.7	
温度(°C)	室温	25
电流密度(A/dm ²)	0.5~5	3
阳极	铟	铂

五、镀铯

铯比金还要重,密度为 21.09 g/cm³,硬度与铑相近。获得铯镀层的最简单的方法是三氯化铯热分解。电镀铯的工艺规范如表 3.11-5 所示。

表 3.11-5 电镀铯的工艺规范

溶液组成与工艺条件	含 量 (g/L)
高铯酸钾(KReO ₄)	10
硫酸(H ₂ SO ₄)	10
氨基磷酸镁[Mg(NH ₂ SO ₃) ₂]	30
硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₄]	25
pH	1~1.5
温度(°C)	60~80
电流密度(A/dm ²)	10~15

第四章 电镀合金

随着现代工业生产和科学技术的发展,仅有的单一金属镀层已满足不了需要,通过电镀合金的方法获得的镀层有单金属镀层无法达到的特殊性能。合金镀层的色泽、外观、硬度、致密性、电磁性、化学稳定性和耐磨性,以及镀层结构等通常都优于单金属镀层。利用电镀合金还可以制取与热熔合金完全不同的合金相;也可以制取超细晶粒合金,非晶态合金等。

按电镀合金的性能及用途,电镀合金层的分类如表 4.0-1 所示。

表 4.0-1 合金镀层的类型

类 型	实 例
防护装饰性合金镀层	镍铁、镍锌、金铜、仿金、金银合金
防腐蚀合金镀层	锌镍、铜锡、锡锌合金
功能性合金镀层	铜锌(增加钢铁 橡胶结合力)、银铅(减摩)、铅锡(增加可焊性,减摩)
代替贵金属	金钴、锡镍合金

第一节 仿金镀层

一、镀层性质

目前,国内外广泛应用的仿金镀层一般是铜合金镀层,如铜

锡合金、铜锌合金、铜锡锌合金镀层等。如果在镀层中再沉积一些钴、镍等元素,镀层的光泽更加柔和悦目。仿金镀层一般都很薄,为了提高镀层耐腐蚀性及硬度,常用亮镍或亮铜-亮镍做底层。通过控制镀层中各种金属的比例,可以得到不同的仿金色。为了防止镀层变色,除了进行适当的纯化处理外,还要涂上一层透明的罩光涂料。对于一些精巧的产品,可以在仿金镀层上再镀一薄金层。由于金镀层有良好的稳定性,产品不易变色,美观大方。

二、氰化物仿金镀层

(一) 仿金镀层的颜色

由氰化物镀得的铜-锌合金镀层,含铜量 60%~85%,锌 10%~15%,镀层呈金黄色,该镀层除主要用于装饰目的外,还用于钢铁与橡胶粘结的中间镀层。

氰化物镀铜-锡合金,铜含量 60%~85%,锡含量 10%~15%,镀层也呈金黄色。

氰化物镀液中电镀以铜为主的三元合金或多元合金,同样可以得到各种颜色的仿金镀层,例如金黄色、“18K”金色、玫瑰金色等,若添加极少量的镍、钴等金属元素,会使仿金色更加逼真。

(二) 工艺规范

氰化物仿金镀工艺很多,主要有铜锌合金仿金镀,铜锡合金仿金镀以及铜锌锡合金仿金镀等。它们的特点是镀液性能稳定,容易控制,分散能力好,得到的镀层色泽悦目,产品合格率高。其缺点是氰化物有剧毒,应严格控制。氰化物镀铜锌合金仿金镀层工艺规范如表 4.1-1 所示,镀铜锡合金和镀铜锌锡合金仿金镀层工艺规范如表 4.1-2 所示。

表 4.1-1 氰化物镀铜锌合金仿金镀层工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2 ^①	3 ^②	4	5
氰化亚铜(CuCN)	28~32	22~27	75	10	20
氰化锌[Zn(CN) ₂]	7~8	8~10	9	氧化锌 6	氧化锌 7
氰化钠(游离)(NaCN)	6~8	16	15~25	20	12
氰化钠(总)(NaCN)		54	55		
碳酸氢钠(NaHCO ₃)	10~12				
氢氧化铵(28%) (NH ₄ OH)(ml/L)	2~4			0.5~1	
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)		20~40	6~25	30	10~15
氟化钠(NaF)			2~5		
氟化铵(NH ₄ F)				2~5	
酒石酸钾钠 (KNaC ₄ H ₇ O ₆ ·4H ₂ O)					20~30
温度(°C)	35~40	20~40	20~22	15~30	25~35
电流密度(A/dm ²)	1~1.5	0.2~0.5	2~10	0.5~1	0.5~0.7
阳极材料	铜(70%)锌(30%)合金板				pH: 8.5~9.5

注: ①为使镀液稳定, 色泽均匀, 可加入亚硫酸钠 5 g/L, 氧化铵 2 g/L~5 g/L, 酒石酸钾钠 10 g/L~20 g/L;

②此配方沉积速度快, 复杂零件色泽一致。

表 4.1-2 氰化物镀铜锡和铜锌锡合金仿金镀层工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1 ^①	2	3	4	5	6
氰化亚铜(CuCN)	14~22	25~30	15~18	10~20	20	20
氰化锌[Zn(CN) ₂]		氧化锌 7~9	7~9	1~10	6	2
锡酸钠(Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O)	35~45	5~7	4~6	2~20	2.4	5
氰化钠(游离)(NaCN)	12~15	(总)60~70	5~8	2~6	(总)50	(总)54

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	1
pH	11~13	13~13.5	13~13.5	8~9
温度(°C)	35~45	室温	室温	15~30
电流密度(A/dm ²)	1.5~2	1.5~3.5	1.5~3.5	2~4
阴/阳极面积比	2:1	2:1	2:1	2:1

(二) 镀液配制

(1) 用少量水将 HEDP 溶解,在搅拌下慢慢将氢氧化钾溶液加入,直至 pH 为 9~10。

(2) 用热水将硫酸铜和硫酸锌溶解,然后在搅拌下将硫酸铜和硫酸锌溶液加入 HEDP 及氢氧化钾溶液中。

(3) 加入适量的添加剂 SC。

(4) 加水至规定体积,用氢氧化钾调节 pH 至工艺规范。

(5) 用小电流电解 1 h~2 h,试镀。

(三) 镀液的维护(以配方 1 为例)

(1) 为了获得满意的金黄色镀层,硫酸铜与硫酸锌的摩尔比应控制在 2.5~3 之间。

(2) 镀液 pH 控制在 11.5~12 之间为宜,pH 对镀层的色泽影响较大。pH < 11,镀层颜色较红;而 pH > 13,镀层灰暗,而且阴极电流密度范围缩小,镀液易浑浊。

(3) 镀液的温度范围较宽,从室温至 45°C 都能获得“18K”金色镀层。但温度过低,镀层容易发雾,通常将温度控制在 35°C~45°C 范围内。

(4) 提高阴极电流密度,可以降低镀层中的铜含量,使镀层颜色变得更黄。

(5) 为了提高阴极电流密度,防止镀层发雾,在施镀过程应不停地搅拌,最好是空气搅拌。

(6) 阳极采用含铜 70% 和锌 30% 的黄铜板。当镀液中铜含量偏高时,可挂入部分不锈钢板,使镀液中金属离子的浓度维持在工艺规定的范围之内。

四、焦磷酸盐电镀仿金镀层

焦磷酸盐电镀仿金镀层优点是不含(或少含)剧毒氰化物,但镀液成分复杂,较难控制,而且镀液的分散能力也不理想,这种工艺可应用于镀形状简单的零件。其工艺规范如表 4.1-4 所示。

表 4.1-4 焦磷酸盐电镀仿金镀层的工艺规范

溶液组成(g/L) 工艺条件	1	2	3	4	5
铜(Cu)(以硫酸铜或焦磷酸铜形式加入)	14~16	1~5	4~4.5		
焦磷酸铜(Cu ₂ P ₂ O ₇)				10	42~48
锌(Zn)(以硫酸锌形式加入)	1~5	5~6	2~3.5		
硫酸锌(ZnSO ₄ ·7H ₂ O)				30	
锡(Sn)(以氯化亚锡形式加入)	1.5~2.5	0.8~1.5			
氯化亚锡(SnCl ₂ ·2H ₂ O)					230~250
焦磷酸钾(K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O)	300~320	230~250	80~130	120	30~40
氨基乙酸[N(CH ₂ COOH) ₂]	25~35	25~35			
酒石酸钾钠(NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O)		20~30	20~30	40	
磷酸氢二钠(Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O)	30~40				
磷酸氧二铵(NH ₄ H ₂ PO ₄)					20~30
柠檬酸钾(K ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	15~20				
柠檬酸钠(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)					1~2
氢氧化钾(KOH)	15~20				
氨水[28%(NH ₃ ·H ₂ O)]		5~10 (mL/L)	8~10 (mL/L)		

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
氰化钠(NaCN)(游离)		8~12			
pH	8.5~8.8	9~11	1.5~2.5	2	8.5~8.7
温度(°C)	30~35	40~50	10~11	室温	25~35
电流密度(A/dm ²)	0.8~1	0.1~0.3	0.1~0.3	3~4	0.6~1
阴阳极面积比	1:2~3	1:1~2			
阳极材料	Cu·Zn=70:30 合金板	Cu·Zn=68:32 合金板			

五、仿金镀注意事项

(一) 对工艺过程中的要求

仿金镀铜锌合金往往用于装饰,它所遇到的最困难问题是在空气中易于氧化,即使是在镀后涂上一层透明涂料,也难以解决氧化问题,为此要求:

- (1) 严格按照规定预处理仿金镀工件。
- (2) 采用光亮镀镍做底衬,镀镍后需做钝化处理。
- (3) 各道工序都应按要求对工件严格冲洗。

(二) 对阳极的要求

仿金镀使用的阳极最好是压延的,其成分最好与镀层成分相同或相近。阳极使用前需要在 $650 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 温度下退火处理,并在 5% 稀硝酸溶液中侵蚀,再用金属刷刷洗干净后使用。

六、后处理

仿金镀最常见的问题是镀层变色。引起变色的原因很多,如清洗干燥不彻底,镀层太薄,预处理不当,底镀层活化处理不当,底镀层质量差等都会引起仿金镀层变色。除各工序都必须严格按工

艺规范操作外,后处理也是防止镀层变色的一种重要手段,经后处理的镀层还可以延长使用寿命。后处理一般是先钝化,然后涂覆有机漆膜。

(一) 钝化处理

钝化处理可以防止仿金镀层变色或泛点,同时还可中和零件表面残余的碱,所以仿金镀层必须进行钝化处理。其工艺规范见表 4.1-5。

表 4.1-5 仿金镀层钝化处理的工艺规范

序号	溶液组成(g/L)		工 艺 条 件	
			温度(°C)	时间(min)
1	重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) (用醋酸调 pH = 3~4)	50	10 以下	30
			10~20	20
			20~30	15
2	苯骈三氮唑 (用适量的乙醇溶解)	15 (2~3)	室温 (50~60)	2 (2~3)
3	铬酐(CrO_3) 硝酸(HNO_3 , $d = 1.42$) 氧化锌(ZnO) 表面活性剂	2~5 1 ml/L 0.8 0.2 ml/L	室温	5~15(s)

注:方法 2 浸渍后,不经水洗,直接甩干,再用冷风吹干。

采用苯骈三氮唑进行钝化,抗变色效果好,但是成本较高。此外,这种保护膜在受热或长期暴露后会使得仿金镀层的颜色变得偏红。在通常情况下,采用重铬酸盐钝化处理较好。苯骈三氮唑钝化可用于钝化后不便于涂覆有机保护膜的仿金镀件。

(二) 涂覆有机膜

为了防止仿金镀层变色,经钝化处理的零件还要涂覆一层透明的有机漆膜进行保护。

目前,国内使用的有机漆保护涂料主要有丙烯酸类、环氧树脂类、聚氨酯类清漆等。涂覆方法可采用浸涂或喷涂,而静电喷涂的效果较好,国内常用的有机透明涂料见表 4.1-6。

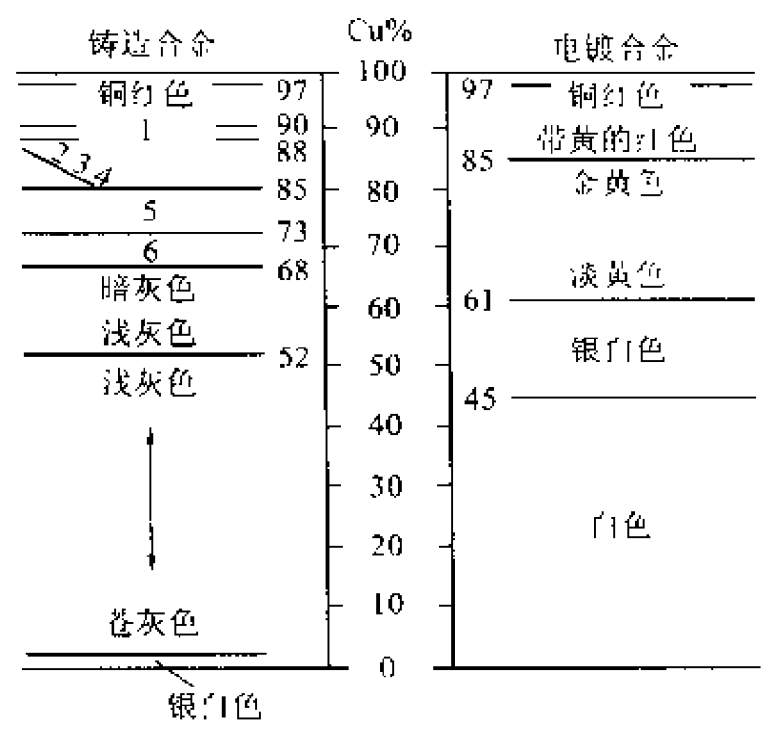
表 4.1-6 仿金镀层的有机膜透明涂料及防变色剂

序号	名 称	固化温度 (或烘干温度) (°C)	特 性	产 地
1	丙烯酸清漆 (101-5 和 105)			上海造漆厂
2	改性丙烯酸酯类涂料 (302)	25(1 h) 105(1 h)	硬度高,耐磨性好,膜层光亮	锦州石油化工研究所
3	水溶性丙烯酸涂料			广州华德化工厂
4	E01-5 环氧醇酸烘漆			上海振华造漆厂
5	81 型有机涂料	120		上海轻工研究所
6	SAR-5 甲基有机硅玻璃树脂			上海树脂厂
7	GIS-105 有机硅透明树脂涂料			化工部晨光化工研究院分院
8	SF-1 透明硬膜防锈液			浙江黄岩县向阳化工厂
9	601 环氧树脂 50% 丙酮 20% 乙醇 10% 二甲苯 10% 环乙酮 10%	120(2 h)		

七、仿金电镀的常见故障及纠正方法

仿金电镀的常见故障及纠正方法如表 4.1-7 所示。

锡量为 15%~40% 的为中锡青铜, 含锡量为 40%~50% 的为高锡青铜, 又称白青铜。不同资料提供的锡含量有所不同, 但大致在上述范围内。各种锡青铜的色泽随铜含量的多少而变化, 如图 4.2-1 所示。



1. 1—带红的黄色; 2—灰黄色; 3—白和黄的斑点;
 5—带红的灰色; 6—银灰色

图 4.2-1 铜锡合金色泽随 Cu% 的变化

低锡青铜外表呈铜红色或金黄色。这种合金的硬度较低, 有良好的抛光性能, 孔隙少, 耐蚀性优良。但是在空气中容易氧化变色, 一般不单独做防护或装饰镀层, 表面一定要有一镀铬层。在亮镍镀层上闪镀一层薄薄的低锡青铜, 再涂覆有机透明漆, 可作为仿金镀层。单独使用可作为抗氮化层, 它在热的淡水中具有较高的稳定性, 可用来做热水中工件的防护。用途最广的还是作为钢铁零件防护-装饰镀层的底层。低锡青铜对钢铁而言是阴极性镀层, 厚度一般在 15 μm 以上, 孔隙少时耐蚀性好。

中锡青铜的颜色随锡含量的增加由金黄色向银白色过渡, 其

硬度比低锡青铜高,抗氧化性和防护性能均优于低锡青铜。由于含锡量较高,所以在其上镀铬较为困难,容易出现花斑,实际很少应用。

高锡青铜外观呈银白色,有特殊的物理化学性能。抛光后反射率高,故称银镜合金;硬度在镍铬之间;在空气中有较高的抗氧化能力,在含有硫化物的环境中也不易变色失光;具有良好的钎焊性和导电性;能耐弱酸和弱碱以及食物中有机酸的侵蚀。在某些情况下可代替银镀层或铬镀层,也可做反光镀层及仪器仪表、日用品、餐具、灯具以及日用五金件的防护-装饰镀层,缺点是镀层较脆,不能经受变形。

电镀铜锡合金目前常用高氰镀液和低氰镀液,无氰镀液也不断地有所开发,但都因适用范围窄,允许电流密度逐渐降低,维护困难等原因而很难推广。

二、高氰镀铜锡合金

(一) 工艺规范

在高氰溶液中电镀铜锡合金工艺最成熟,镀液分散能力好,镀层成分和色泽容易控制。对锡含量进行适当调整,就可以镀得低锡、中锡和高锡镀层。获得的铜锡合金镀层细密,结合力好,孔隙率低,产品质量易于控制。它的缺点是使用强碱性氰化物溶液工作温度较高,对环境污染很严重。高氰镀铜锡合金工艺规范如表 4.2-1 所示。

表 4.2-1 高氰化物镀铜锡合金

溶液组成(g/L)与工艺条件	低 锡			中锡 (半光)	高 锡	
	无 光	半光亮	光 亮		挂 镀	滚 镀
铜(Cu)(以氰化亚铜形式加入)	22~26	CuCN 20~30	18	8.5~10	10~15	11~12
锡(Sn)(以锡酸钠形式加入)	11~13	Na ₂ SnO ₃ 60~70	7			

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	低 锡			中锡 (半光)	高 锡	
	无 光	半光亮	光 亮		挂 镀	滚 镀
氰化钠(NaCN)(游离)	18~22	3~4	13~17	2~1	18~20	8~12
氢氧化钠(NaOH)	7~9	25~30	8~10		7~8	
CSNU-A光亮剂配槽用 (mL/L)			8~12			
焦磷酸钾(K ₄ P ₂ O ₇)				50~100		60~80
磷酸氢二钠 (Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O)				50~100		
明胶				0.3~0.5	0.3~0.5	
三乙醇胺 [N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃]		50~70				
酒石酸钾钠 (NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O)				25~30		
氯化亚锡(SnCl ₂ ·2H ₂ O)				1.6~2.4		1~2.5
四氯化锡(SnCl ₄)						6~9
温度(°C)	55~60	55~60	55~60	50~60	60~65	15~45
阴极电流密度(A/dm ²)	1~1.5	1.0~1.5	2~4	1~1.5	2~2.5	5 kg, 40 A ~80 A
阳极含 Sn%	8~10	8~12	8~10	10~12	铜、锡联合阳极	
阴阳极面积比	1:2	1:2	5:3	1:2	1:2	

注: CSNU-A光亮剂为南京大学研制。

(二) 镀液配制

(1) 将氰化钠(其量等于氰化亚铜的 1.1 倍,另外加表 4.2-1 中的游离氰化钠)溶于 40°C 热水中,然后在搅拌下加入少量水调成糊状的氰化亚铜(发热反应)慢慢加入,使之完全溶解。

(2) 将氢氧化钠溶于水后加热至沸,在搅拌下加入锡酸钠使之完全溶解。

(3) 将溶液(1)和(2)充分混合,加入游离氰化钠至规定体积。小电流电解数小时后,过滤溶液即可试镀,可得到无光铜锡合金镀层。

(4) 若要获得光亮的铜锡合金镀层,应将光亮剂溶解后加入(3)中搅拌均匀。

(5) 如用明胶,可将 40 g 明胶和 25 g 氢氧化钠共溶于 1 000 mL 水中,加热至沸,数分钟后即可按规范要求加入镀槽中,搅拌均匀即可。

(三) 工艺维护

(1) 铜盐和锡盐 提供镀层中的金属离子,其浓度变化会明显影响铜锡合金镀层的成分与外观,因而控制金属离子的浓度很重要。若要获得低锡青铜,则 $\text{Cu}/\text{Sn} = 2 \sim 3:1$; 要想获得高锡青铜,则 $\text{Cu}/\text{Sn} = 1:3$ 左右。当金属离子浓度比例一定时,增加金属盐的总浓度则对合金成分影响很小。在镀液中,金属离子总浓度高时,则允许提高电流密度范围,增加阴极电流效率。值得注意的是,提高电流密度应在保证镀液的分散能力不明显下降的条件下进行。

(2) 络合剂 铜与氰化物形成络离子 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$; 锡与氢氧化钠形成络离子 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, 两种离子分别用各自的络合剂互不干扰,这是一种比较理想的镀液,可以获得从低锡到高锡的铜锡合金镀层。当金属离子的比例一定时,控制游离络合剂的量可获得成分相对稳定的铜锡合金镀层。当游离的氰化钠含量高时,铜的析出电位变负,有利于锡的析出;当游离的氢氧化钠含量高时,锡的析出电位变负,有利于铜的析出。实际生产中,控制游离络合剂的含量甚至比控制金属离子浓度比更为重要。

镀液中的锡应以四价锡的形式存在。若阳极产生二价锡离子,将导致镀层发灰和产生毛刺。通常可用双氧水将二价锡氧化成四价锡。

(3) 明胶 明胶起细化结晶的作用,能使镀层半光亮。

(4) 光亮剂 新开发的铜锡合金光亮剂通常是由主光剂(含有胺基或亚胺基长链有机聚合物),增光剂(含有炔烃和二烯烃的直链化合物),表面活性剂(脂类化合物),稳定剂(含有两个以上的羟基碳水化合物)等配制而成的起光亮和平整作用的添加剂。可以直接镀取全光亮的低锡青铜,易于套铬。光亮剂过低,镀层不亮且发雾,过高则脆性增加。

(5) 电流密度 提高阴极电流密度会使镀层中的锡含量相应增加,但阴极电流效率则会降低。所以在没有高浓度、高温等条件配合下,单独采用高电流密度是不可取的。光亮镀层的施镀电流密度一般为 $2 \text{ A/dm}^2 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ 。

(6) 温度 施镀温度对铜锡合金镀层的组成、质量和电流效率都有较大的影响。温度 $50^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$ 可以获得优良的镀层。随着温度增加,镀层中锡含量相应增加;温度过低,不但降低电流效率,镀层质量也显著变差。

(7) 阳极 电镀低锡青铜所用阳极是铜和锡按比例浇铸而成的可溶性铜锡合金,含锡量在 10% 左右为好。浇铸后的阳极应在 700°C 下退火 $2 \text{ h} \sim 3 \text{ h}$,随后在空气中冷却,否则将影响其溶解性。

二价锡对镀铜锡合金十分有害。当二价锡小于 0.8 g/L 时,镀层会产生毛刺,大于 1.3 g/L 时,镀层发暗,严重时镀层呈海绵状。在镀液中加入双氧水可将二价锡氧化成四价锡。

实际生产中,阳极开始少挂一些,使电流密度 $\geq 4 \text{ A/dm}^2$,此时阳极上会产生黄绿色的半钝化膜;然后再增加阳极,使电流密度在 3 A/dm^2 条件下正常工作。

高氰镀铜锡合金常见故障及纠正方法如表 4.2-2 所示。

表 4.2-2 高氰化物镀铜锡合金常见故障及纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
沉积速度慢	① 铜含量低 ② 氰化钠含量高, 补充铜盐
镀液分散能力差	① 金属离子过高, 稀释镀液, 调整其他成分 ② 游离氰化钠或氢氧化钠过低 ③ 温度过高
光亮镀层起泡, 脆性高	① 光亮剂太多, 活性炭处理后过滤 ② 杂质铅多, 用低电流电解 ③ 金属铜和锡含量低而游离氰化钠和氢氧化钠高, 补充金属盐 ④ 温度或电流密度低
镀层有毛刺	① 镀液中二价锡多, 加双氧水处理 ② 电流密度过高 ③ 铜含量高, 适当提高游离氰化钠 ④ 镀液浑浊, 过滤
镀层暗而粗糙	① 镀液浑浊, 过滤 ② 游离氰化钠不足 ③ 锡酸钠含量低或氢氧化钠太高 ④ 温度高而电流密度低
镀层有条纹	① 镀液中杂质或光亮剂过高, 电解处理 ② 游离氰过高, 补充铜盐
低锡青铜镀层偏红	① 锡酸钠低或氢氧化钠太高 ② 铜含量过高或游离氰化钠低, 补加游离氰化钠 ③ 电流密度或温度低
光亮镀铜锡合金发暗或发雾	① 光亮剂少 ② 二价锡高, 双氧水处理 ③ 电流密度或温度低

三、低氰镀铜锡合金

(一) 工艺规范

低氰镀液有两种类型：一种是低氰化钠-焦磷酸盐镀液；另一种是低氰化物-三乙醇胺镀液，其工艺规范如表 4.2-3 所示。

表 4.2-3 低氰化物镀铜锡合金的工艺规范

溶液组成(g/L) 及 工艺条件	低锡青铜		高锡青铜		
	1	2	3	4	5
铜(以氰化亚铜形式加入)	10~14	15~20	11~22	10~12	4
锡(以锡酸钠形式加入)		25~30			9
游离氰化钠(NaCN)	1~2.5	2~3	8~12	8.5~10	10
氯化亚锡以锡计(SnCl ₂)	0.3~0.7		1~2.5	0.5~1	
游离氢氧化钠(NaOH)					15
四氯化锡以锡计(SnCl ₄)	2~8		6~9		
焦磷酸钠(Na ₂ P ₂ O ₇)	80~100		60~80	70~90	
明胶	1~1.5			0.3~0.5	
聚乙二醇	0.1~0.2				
三乙醇胺		50~70			
温度(°C)	40~55	56~52	15~45	10~45	64~66
阴极电流密度(A·dm ²)	1.5~2.5	1~1.5	5 kg/10 A~ 80 A	150~ 200(A·筒)	8
pH	8~9	11~13	11~12	11.5~12.5	
阳极	含锡 10%~ 12%的 合金阳极	含锡 10%~ 12%的 合金阳极	铜、锡阳极 分开挂	铜、锡阳极 分开挂	铜、锡阳 极分开 挂

注：配方 1 为光亮镀低锡青铜；

配方 5 为黄铜、紫铜件滚镀高锡青铜，可在室温下工作。

(二) 工艺维护

低氰化物镀铜锡合金镀液可以参照高氰化物镀液配制。

(1) 二价锡与四价锡 二价锡与焦磷酸盐络合,由于价态低,比较容易析出,故二价锡浓度低。欲获得金黄色或金光亮铜锡合金镀层,必须控制在 $0.3\text{ g/L}\sim 0.7\text{ g/L}$ 范围内,否则将影响镀层外观和镀液的稳定性。用表 1.2-3 中配方 4 滚镀钢制零件时,在出槽前半小时可漂入少量的二氯化锡,以提高表面的含锡量,保持正常的高锡青铜外观。四氯化锡是为保持镀液性质稳定而添加,它一般不参与电沉积,浓度可在 $1\text{ g/L}\sim 10\text{ g/L}$ 范围内变化而不影响产品质量。

(2) 焦磷酸钠 焦磷酸钠是二价锡的络合剂。低锡青铜镀液要求浓度较高,在 $80\text{ g/L}\sim 100\text{ g/L}$ 范围内;高锡青铜浓度要求较低,一般在 $60\text{ g/L}\sim 80\text{ g/L}$ 范围内。

(3) 游离氰化钠 氰化钠与铜离子络合,保持铜为一价状态是获得正常合金镀层的重要条件。低锡青铜镀液的游离氰化钠在 2 g/L 左右为宜,滚镀高锡青铜应在 $9\text{ g/L}\sim 10\text{ g/L}$ 之间。氰化物消耗慢,尤其是常温电镀配方 3,氰化物稳定性最好。

(4) 明胶和聚乙二醇 明胶是发光剂,扩大电流密度范围,对低锡氰铜,其量低于 1 g/L 时镀层光泽不好,易于烧焦;高于 1 g/L 则脆性突增、镀液变稠、电阻增大、质量下降。故应控制在 $1\text{ g/L}\sim 1\text{ g/L}$ 范围内。聚乙二醇是润湿剂,可消除针孔。

(5) 三乙醇胺 三乙醇胺起辅助络合剂作用。在规范中,游离氰化物可降至 1.5 g/L 仍能获得品质优良的镀层,并且氰化钠消耗慢,有利于环境保护。

(6) pH pH 是影响镀层质量的重要参数,低锡配方 3 应在 $8\sim 9$ 之间。若 pH 大于 9,则会导致镀液不稳定,镀层发花、烧焦等现象出现,这时可用焦磷酸或磷酸将 pH 调低。滚镀高锡青铜, pH 可略高一些,这样有利于锡的电沉积。

(7) 温度 温度一般控制在 $45^{\circ}\text{C}\sim 55^{\circ}\text{C}$ 之间,温度过高会使氰化物和焦磷酸盐易于分解;低于 45°C 时,明胶不能很好溶解分

散,会影响镀层的光亮度。

低氰化物镀光亮低锡青铜常见故障及纠正方法见表 4.2-4。

表 4.2-4 低氰化物镀光亮低锡青铜常见故障及纠正方法

故障现象	产生的原因及纠正方法
镀层发白,不光亮	二价锡含量高,逐步加入少量双氧水氧化
镀层发红	二价锡少,分析补充 SnCl_2
针孔多	聚乙二醇不足,补充 0.1 g/L~0.2 g/L
毛刺	① 溶液浑浊,过滤镀液 ② 明胶不足,补充明胶 0.5 g/L ③ 电流密度过高,保持 $1.5 \text{ A/dm}^2 \sim 2.5 \text{ A/dm}^2$
发花	① pH 过高,用焦磷酸或磷酸降至 8~9 ② 明胶溶解分散不良,稍提高温度电解
烧焦	① 电流密度高 ② 明胶不足
其他	可参考表 4.2-2

四、无氰镀低锡青铜

(一) 特点

无氰镀是电镀追求的目标,曾经开发和应用过焦磷酸盐型和柠檬酸盐型等无氰镀低铜锡合金工艺,但都因为含锡量低、工作效率低、镀液难于管理和维护而不能推广。现在单纯的焦磷酸盐和柠檬酸盐无氰镀液已经很少了,仍部分应用的是焦磷酸盐二价锡型和四价锡型两种。二价锡型的镀液可获得结晶细密,锡含量超过 10% 的金黄色镀层,亦可做仿金镀层应用。缺点是沉积速度快导致易于产生铜粉,不宜做抗腐蚀镀层使用。四价锡型镀液较为稳定,但一般含锡量只能达到 7%~9%,而且镀层偏红,只适于做防护-装饰镀层的底层使用。

第三节 镀铅锡合金

一、铅锡合金镀层性质及应用

铅与锡离子的析出电位非常接近,只要控制铅与锡离子浓度比和电流密度,就可以获得任一铅锡比成分的合金镀层,电流效率接近100%。

铅锡合金的熔点比纯铅和纯锡还低,如锡含量为61.9%,铅含量为38.1%的铅锡合金,其熔点只有183℃。此时合金具有最大的润湿能力和焊接强度,目前焊料和焊接镀层大都采用锡60%、铅40%的生产工艺。为获得不同铅锡比例的合金镀层,可以控制镀液中不同铅锡离子的比例,如表4.3-1所示。

表 4.3-1 各种铅锡比例与相应合金镀层的组成

镀液的组成				合金镀层的组成	
Sn ²⁺	Pb ²⁺	游离 HBF ₄	蛋白胍	Sn ²⁺	Pb ²⁺
4	85	100~200	5	5	95
6	88	100~200	5	7	93
8.5	90	100~200	5	10	90
13	80	100~200	5	15	85
22	65	100~200	5	22	75
35	44	100~200	5	40	60
45	35	100~200	5	50	50
52	30	100~200	5	60	40

注:温度:25(17~38)℃;阴极电流密度:3 A/dm²;缓慢搅拌;合金阳极由高纯锡和铅制成,阳极与阴极面积比为2:1。

不同成分比的铅锡合金镀层有不同的用途。含锡量4%~

10%的铅锡合金镀层,主要用于钢的防腐蚀,也可用于轴套轴瓦的减摩镀层;含锡量15%~25%的铅锡合金镀层,可作为钢带表面润滑、助粘和助焊镀层;锡含量为45%~55%的铅锡合金镀层,主要用于防止海水或其他腐蚀介质的侵蚀;含锡量55%~65%的铅锡合金镀层,常用于钢、铜和铝等表面改善焊接性能。

二、氟硼酸盐镀铅锡合金

(一) 工艺规范

氟硼酸盐镀铅锡合金工艺规范如表4.3-2所示。在实际应用该工艺规范时,其中氟硼酸亚锡、氟硼酸锡以及氟硼酸的物理性质很重要,列于表4.3-3中。

表4.3-2 氟硼酸盐镀铅锡合金的工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
氟硼酸铅 ($\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$)	110~ 275	74~ 110	55~ 85	15~ 20	15~ 20	以Pb 计30	以Pb计 8~14
氟硼酸亚锡 ($\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$)	50~ 70	37~ 74	70~ 90	44~ 62	44~ 62	以Sn 计52	以Sn计 12~20
氟硼酸(HBF_4) (游离)	50~ 100	100~ 180	80~ 100	260~ 300	260~ 300	100~ 200	350~ 500
硼酸(H_3BO_3)				30~35	30~35		
桃胶	3~5	1~3					
明胶			1.5~2				
蛋白胨					3~5	5	2~7
2-甲基醇缩苯胺 甲醛(HCHO) (mL/L)				30~40			
平平加(mL/L)				20~30			
β -萘酚				30~40			
				1			

续 表

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
温度(°C)	室温	18~45	室温	10~20	室温	10~35	16~38
阴极电流密度 (A/dm ²)	1.5~ 2	4~ 5	0.8~ 1.2	3	1~ 1	3	1~ 2.7
阳极	Pb-Sn 合金含 锡6%~ 10%	Pb,Sn 分别挂	Pb-Sn 合金含 Sn50%	Pb-Sn 合金含 Sn60%	Pb-Sn 合金含 Sn60%	Pb-Sn 合金含 Sn60%	Pb-Sn 合金含 Sn60%
镀层中含锡(%)	6~10	15~25	15~55	45~55	60	60	60
阴极移动 (次/min)				要	要	要	要
适用范围	耐蚀 减摩	润滑助 粘助焊	海水 防腐	印刷电 路、焊料	印刷电 路、焊料	印刷电 路、焊料	印刷电 路、焊料

表 4.3-3 氟硼酸亚锡、氟硼酸铅和氟硼酸的性质

成分及性质	氟硼酸亚锡		氟硼酸铅		氟硼酸			
	含量 (%)	含量 (g/L)	成分及性质	含量 (%)	含量 (g/L)	成分及性质	含量 (%)	含量 (g/L)
氟硼酸亚锡 [Sn(BF ₄) ₂]	51.0	816	氟硼酸铅 [Pb(BF ₄) ₂]	51.0	891	氟硼酸 (HBF ₄)	49	674
锡(Sn)	20.7	331	铅(Pb)	27.7	487	游离硼酸 (H ₃ BO ₃)	0.6	8
游离氟硼酸 (HBF ₄)	1.8	29	游离氟硼酸 (HBF ₄)	0.6	11	游离氢氟酸 (HF)	无	无
游离硼酸 (H ₃ BO ₃)	1.0	16	游离硼酸 (H ₃ BO ₃)	1.0	18			
外观	无色透明液体		外观	无色透明液体		外观	无色透明液体	
比密度(20°C)	1.60		比密度(20°C)	1.72		比密度(25°C)	1.37	
溶液重量	1593 g/L		溶液重量	1785 g/L		溶液重量	1366 g/L	

(二) 镀液配制

(1) 将规范量的氟硼酸亚锡液和氟硼酸铅液混合倒入塑料槽中。

(2) 添加剂桃胶可溶于 40℃ 左右的温水, 过滤后加入上述槽中; 配方 3 中的明胶用冷水浸泡过夜, 再用热水溶解过滤后加入; 蛋白脞亦用温水溶解后加入。

若无市售氟硼酸亚锡以及氟硼酸铅, 配制方法如下:

首先将计量的一半氟硼酸倒入塑料槽中, 加水稀释一倍并稍加热。

其次往上述溶液中缓慢加入碱式碳酸铜, 生成氟硼酸铜, 将锡粉慢慢加入到该溶液中, 直到铜离子的蓝色完全消失为止, 过滤后除去铜杂质即得到氟硼酸亚锡。

将氟硼酸的另-一半用水溶解, 加入氧化铅, 并不断搅拌则生成氟硼酸铅。

(3) 2-甲基醛缩苯胺光亮剂的配制方法如下: 将结晶碳酸钠、水 120 mL、异丙醇 100 mL 倒入三口烧杯中, 此为发热反应, 需冷却。再将 150 mL 乙醛用漏斗缓慢加入使其进行反应, 反应温度应控制在 15℃ ~ 20℃ 范围内, 乙醛完全加入后可允许稍加热, 直至出现淡黄色或灰绿色。然后用漏斗加入邻甲苯胺 50 mL 及异丙醇 500 mL, 溶液渐变为橙红色, 将上述混合溶液置于热水浴(85℃ ~ 90℃)中回流 2 小时, 用异丙醇稀释至 1 L 即可。溶液在低温、避光条件下存放。

(三) 工艺维护

(1) 铅盐与锡盐提供了被沉积的金属离子, 总浓度高, 则允许使用高电流密度, 此时沉积速度快, 但分散能力降低。印刷电路板上的孔内镀铅锡合金应采用低电流密度, 以保障镀层的均匀性。

(2) 镀液中的二价锡含量是决定镀层中锡含量的最主要因素。氟硼酸主要作用是促使阳极正常溶解以及防止二价锡氧化和水解。游离的氟硼酸对镀层合金成分没有明显影响。

(3) 空气搅拌也可使二价锡氧化, 因此应严格禁止, 可采用阴极移动方法使镀液流动。

续 表

故障现象	产生的原因及纠正方法
镀层粗糙、烧焦、疏松,呈树枝状结晶	① 胶体含量低 ② 游离氟硼酸少 ③ 溶液浑浊 ④ 阴极电流密度过大
镀层硬而脆,有条纹	胶体过多,活性炭吸附过滤后,重新加入
阴极大量析氢,电流效率低	游离酸过多,铅锡含量过低,按分析补充
不好焊接	① 锡含量少,比例失调 ② 有重金属杂质,电解处理 ③ 存放期过长,表面氧化,活化后进行重熔处理
热熔化后有颗粒	① 镀层太厚 ② 铅锡比例失调 ③ 溶液太脏
热熔化后不亮	① 镀层太薄 ② 镀层中锡少 ③ 热熔温度低

(六) 铅锡合金镀层的钝化处理

铅锡合金镀层在空气中易于氧化变色,影响镀层的焊接性能,为提高镀层在空气中的稳定性以及减少触摸过程中对镀层的腐蚀,铅锡合金镀后需做钝化处理,钝化规范如下:

重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)	8~10(g/L)
碳酸钠(Na_2CO_3)	18~20(g/L)
温度	室温
时间	2~5(min)

三、光亮镀铅锡合金

电子元件的可焊性是衡量其质量的重要指标之一,因此如何提高可焊性是电子元件的铅锡合金镀层追求的目标。采用光亮镀铅锡合金,由于表面平滑的光亮铜不易在镀层中扩散,另一方面提

续表

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6
2-甲基醛缩苯铵		30~40				
半平加(mL/L)		30~10				
3-萘酚(C ₁₅ H ₈ O)		1				
BSP-1 添加剂 (mL/L)			10~15			
BSP-2 添加剂 (mL/L)			8~10			
磺基水杨酸			0.8~2			
非离子型表面活性剂				1~1		
醋酸铵 [NH ₄ (CH ₃ COO) ₂]					100~120	
YDZ-7(mL/L)					12~16	
YDZ-8(mL/L)					12~16	
氯化铅(PbCl ₂)						9
EDTA 二钠盐						20
氯化钾(KCl)						20
硫脲						20
M-1 添加剂(mL/L)						8
pH					5	5~8
温度(°C)	室温	10~20	室温	15~30	10~35	15~25
阴极电流密度 (A/dm ²)	4	3	0.5~3	0.5~3	0.5~2.5	1~1.5
阴极移动 (次/min)	需要	需要	需要	需要	需要	需要
阳极 铅锡合金	含 Sn60%	含 Sn60%	含 Sn50%	含 Sn60%	含 Sn60%	含 Sn60%
镀层含锡量(%)	60	60	60	60	60 以上	60 以上

注: BSP-1,2,武汉材保所; YDZ-7,8,上海通信设备厂; M-1,北京师范大学化学系。

四、其他镀铅锡合金工艺

(一) 焦磷酸盐镀铅锡合金

焦磷酸盐镀铅锡合金溶液组成及工艺参数如下:

焦磷酸亚锡(SnP_2O_7)	20.6(g/L)
硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$	16.6(g/L)
Sn^{2+}	11.9(g/L)
Pb^{2+}	10.4(g/L)
焦磷酸根($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)	78.3(g/L)
温度	60(°C)
电流密度	0.5~4(A/dm ²)

(二) 氨基磺酸盐镀铅锡合金

氨基磺酸盐镀铅锡合金溶液组成及工艺参数如下:

氨基磺酸铅 $[\text{Pb}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2]$	50(g/L)
氨基磺酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2]$	30(g/L)
氨基磺酸(HSO_3NH_2)	100(g/L)
硼酸(H_3BO_3)	30(g/L)
邻苯二酚	1~2(g/L)
明胶	2(g/L)
表面活性剂	0.1~0.2(g/L)
pH	1~2
温度	室温
电流密度	4~25(A/dm ²)

(三) 氟硅酸盐电镀铅锡合金

氟硅酸盐电镀铅锡合金溶液的组成及工艺参数如下:

氟硅酸铅(PbSiF_6)	100~150(g/L)
氟硅酸亚锡(SnSiF_6)	40~60(g/L)
游离氟硅酸(H_2SiF_6)	60~100(g/L)
胶	1(g/L)
温度	18~25(°C)
电流密度	4~5(A/dm ²)
阴极面积:阳极面积	1:2

铁合金镀层中铁是必要成分,不存在对镀层产生不良影响。

(5) 上限电流密度高,沉积速度快。

(6) 用廉价的铁代替贵重的镍,可节约镍 15%~50%,降低成本。

二、硫酸盐镀镍铁合金

(一) 工艺规范

硫酸盐镀镍铁合金工艺规范如表 4.4-1 所示。

表 4.4-1 硫酸盐镀镍铁合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	挂 镀			滚 镀
	1	2	3	4
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	180~200	300~380	135	200
硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	20~25	20~30	13	20
氯化钠(NaCl)	30~35	10~13	56	25
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	20~25		26	
柠檬酸($\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)		15~20		
葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)				30
硼酸(H_3BO_3)	10		43	50
硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)		60~80		
糖精($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$)	3	1~3	4	5
苯亚磺酸钠($\text{NaC}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0.3		0.2	0.3
十二烷基硫酸钠($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$)	0.05~0.1	0.05~0.15	0.2	0.3
791 光亮剂(mL/L)	4~6		4	3.8
pH	3~3.5	2.5~3	3.2~3.8	3.5
温度($^{\circ}\text{C}$)	60~63	50~55	60~65	58~65
电流密度(A/dm^2)	2~2.5	2~6	3~5	3~5
阳极	混挂阳极 $S_{\text{Ni}} : S_{\text{Fe}}$ = 4 : 1	混挂阳极 $S_{\text{Ni}} : S_{\text{Fe}}$ = 12 : 1	混挂阳极 $S_{\text{Ni}} : S_{\text{Fe}}$ = 8 ~ 12 : 1	混挂阳极 $S_{\text{Ni}} : S_{\text{Fe}}$ = 7 : 1

(二) 镀液配制

(1) 在镀槽中先加 $2/3$ 欲配体积的水, 并加热至 60°C 左右, 然后逐一加入规范量的硫酸镍、氯化镍、氯化钠和硼酸(硼酸可事先加沸溶解后加入), 不断搅拌至完全溶解, 调整 pH 为 $3\sim 3.5$ 。

(2) 在一容器中将稳定剂用温水溶解, 加入硫酸亚铁, 搅拌溶解, 调整 pH 为 3.5 , 按一般方法进行活性炭处理和过滤后, 将该溶液倒入镀槽中搅拌均匀。

(3) 将其他光亮剂和辅助剂用水溶解后加入镀槽中搅拌均匀, 调整 pH 为规定值。

(4) 在 60°C 、 $1\text{ A}/\text{dm}^2$ 电流密度条件下, 阴极电解数小时后试镀。

(三) 工艺维护

(1) 控制镀液中镍铁离子浓度比例, 是决定镍铁合金镀层成分的主要因素, 它比离子的绝对浓度影响大得多。金属离子浓度比和镀液中铁的总含量(包括二价铁和三价铁之和)对合金成分的影响见表 4.4-2。

表 4.4-2 金属离子浓度比和镀液中总铁量对合金成分的影响

镀液中 $\text{Ni}^{2+} / \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	合金镀层中 Fe(%)	镀液中总 Fe^{2+} (g/L)	镀层中含 Fe(%)
4	63	1	10.9
4.7	51	2	19.8
6.3	44.7	3	27.5
8	33.7	4	36.8
10.6	32.4	6	56.8
14	27		
18.8	18		
30	11.7		
35	10		

由表 4.4-2 可见,镀层中的 Ni/Fe 小于镀液中的 Ni/Fe,也就是说铁沉积优先于镍沉积。当镀液中的镍离子含量不变,增加铁离子浓度,镀层中铁含量呈线性增加,每增加 1 g/L 铁离子浓度,镀层中含铁量比例大约增加 10%,在生产中主要是控制镀液中金属离子比来控制合金镀层的成分。

(2) 虽然在镀液中加入的是二价铁盐,但生产过程中由于搅拌等原因可产生三价铁,镀液中三价铁的含量应低于 1 g/L。

(3) 镀液的 pH 对镀层质量有明显影响,应严格控制,光亮镀镍铁合金一般应控制 pH 在 3~3.8 范围内。pH 过高会加速三价铁的形成,也会使镍生成氢氧化镍沉淀,导致镀层质量恶化;pH 过低,会加速铁阳极的化学溶解,并在阴极上产生大量气泡而降低阴极电流效率。在生产过程中 pH 会不断升高,应随时检测,并用 15%~20% 的硫酸控制 pH。

(4) 电流密度对合金镀层成分影响甚微,但高电流密度可以提高镀层的光亮度和平整性,也可以提高电流效率。

(5) 温度范围较宽,在 55℃~70℃ 之间都可以获得满意的镀层。温度过高,会使稳定剂分解,促使二价铁氧化,导致镀层脆性增大,机械性能下降;温度过低可使光亮度和平整性降低,沉积速度变慢。获得光亮的镍铁合金镀层最佳温度为 63℃。

(6) 电镀过程中的搅拌方式对镀层中铁含量影响很大。在固定组分的镀液中,空气搅拌获得的镀层铁含量最高,阴极移动次之,不搅拌镀层含铁量最低。采用空气搅拌,亚铁含量和稳定剂均可降低,可以提高镀液的稳定性和平整能力。但空气搅拌易使二价铁氧化,因此需采用低压弱搅拌方式,并且要连续过滤,除去固体微粒,防止镀层产生毛刺。镀液最好经过活性炭循环过滤。

(7) 铁阳极最好用高纯铁(DT-3)材料,并需单独装在钛篮中,挂具可用镍铬丝制备。铁阳极切勿与镍阳极装在一起。

铁、镍阳极可以分别装在丙纶等织物缝制的阳极袋中,以免阳极泥渣混入镀液。两种阳极的电流密度不需单独控制,但需注意镍铁阳极面积比必须符合工艺规范要求。如镀液中总铁含量高,则铁阳极面积可以适当减少;反之铁阳极面积可适当增大。

(8) 镍铁合金镀液成分较复杂,应定期进行化验分析,根据化验结果及时对镀液成分进行调整。补充成分时,需先用热水溶解(并过滤)后入槽。同时要求凡加某种成分和补加溶液时,都应将所用溶液的 pH 调至 3 左右再入槽。

(9) 光亮剂和添加剂可按如下规定补加。

糖精	20~50(g/kA·h)
苯亚磺酸钠	3~7(g/kA·h)
十二烷基硫酸钠	1~3(g/kA·h)

其中十二烷基硫酸钠和苯亚磺酸钠用 30 倍以上的沸水溶解,糖精可用适量水溶解,然后加入镀槽,值得注意的是每次加入量不宜过多,可采用少量勤加的方法。

(四) 杂质的影响

对电镀镍铁合金有危害的金属杂质有铜、铅和铬。杂质铜过多,镀层光亮度降低,光亮电流密度区变窄,凹处发黑,应控制杂质铜含量在 0.04 g/L 以下;铅杂质的危害与铜相似,也应控制在 0.04 g/L 以下。少量六价铬就会使光亮电流密度区变窄。硝酸根杂质也会使光亮电流密度区变窄,应控制在 0.16 g/L 以下。

三、其他镀镍铁合金工艺

(一) 含 ABBA 镀液镀镍铁合金工艺

含 ABBA(抗坏血酸)镀液镀镍铁合金工艺如表 4.4-3 所示。

表 4.4-3 含抗坏血酸镀液镀镍铁合金工艺

溶液组成(g/L)与工艺条件	挂镀 1	挂 镀 2	
		范 围	最佳值
硫酸镍(NiSO ₄ · 7H ₂ O)	50	40~50	50
氯化镍(NiCl ₂ · 6H ₂ O)	100	100~105	100
硫酸亚铁(FeSO ₄ · 7H ₂ O)	17.5	17.5~20	17.5
抗坏血酸(C ₆ H ₈ O ₅)	1.25	1~1.5	1.25
硼酸(H ₃ BO ₃)	35	27.5~30	30
糖精	3	2~4	3
琥珀酸(C ₄ H ₆ O ₄)	0.2	0.2~0.4	0.2
苯亚磺酸钠(C ₆ H ₅ NaO ₂ S)	0.4	0.2~0.8	0.2
十二烷基硫酸钠(C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S)	0.07	0.05~0.1	0.05
ABSB(mL/L)		4~8	8
ABSN(mL/L)	6~8		
pH	2.5~4	2.5~4.5	3.0~3.8
温度(°C)	60	55~65	60
电流密度(A/dm ²)	2.5~5	2~10	2.5~5
阳极	混挂 S _{Ni} : S _{Fe} = 5 : 1	混挂 S _{Ni} : S _{Fe} = 5 : 1	混挂 S _{Ni} : S _{Fe} = 5 : 1
S _阳 : S _阴	2~2.5 : 1	2 : 1	

ABSB 是在 1,4 丁炔二醇基础上加入一些具有第一类光亮剂性能的化合物,使其兼有联合作用,作为次级光亮剂。它在镀液中性能稳定,增加镀层韧性,改善镀层色泽,对镀层有较好整平、光亮效果。缺点是在新配镀液中起光速度慢,必须通过通电处理才能转变过来。

ABSN 性能要优于 ABSB,它克服了 ABSB 的缺点,具有起光速度快,光亮度好,光亮范围宽等特点,使镀层平整、韧性好、色泽清爽悦目。它在镀液中很稳定,不分解,不沉淀,不夹杂,耗量低,

一般为 60 mL/kA·h。

(二) 安美特镀镍铁合金工艺

1. 特点

工艺规范如表 4.4-4 所示。该溶液既可挂镀也可滚镀；适应性强，可在各种金属工件和塑料上施镀；稳定性能好；电流密度范围宽，上限高；平整性好，光亮性优良，在工艺范围内可获得光亮镀层；适应多种阳极；沉积速度快。

表 4.4-4 安美特镀镍铁合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	范 围	最 佳
硫酸镍(NiSO ₄ ·6H ₂ O)	38~378	85
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)	90~225	135
硼酸(H ₃ BO ₃)	45~53	19
安定剂 C	7~15	8
主光亮剂 NI-10(mL/L)	0.5~1.0	0.75
辅助光亮剂 NI-2(mL/L)	10~20	15
辅助光亮剂 NI-3(mL/L)	30~50	40
湿润剂 Y-17(mL/L)	1~2	1.5
铁、亚铁离子总量	38~90	52
pH	3~3.5	3.2
温度(℃)	50~60	55
电流密度(A/dm ²)	2.2~10.8	2.2~10.8
搅拌方式	空气搅拌 连续过滤	空气搅拌 连续过滤

2. 各种添加剂作用

(1) 安定剂 C 的作用保证了二价铁在镀液中的稳定性。含量大于 15 g/L 会使镀层光亮性减弱，小于 7 g/L 时镀液的稳定性降低，亚铁离子开始氧化而沉淀。

(2) 主光亮剂 NI-10 用于控制光亮性和平整度。它不吸附于活性炭,只在电解时才有消耗。应勤添加,最好每小时添加一次。

(3) 添加剂 NI-3 的功能是减少镀层内应力,增加镀层韧性,维持镀层最佳光泽,它主要在电解中消耗。

(4) 添加剂 NI-2 具有保证镀层均匀、光亮和平整作用。主要消耗在电解中。

(5) 湿润剂 Y-17 可防止镀层产生针孔,它会被氧化剂破坏,也能被活性炭吸附。

3. 各种添加剂的消耗与补充

安定剂 C	根据分析数据添加
主光亮剂 NI-10	225 g/kAh
辅助光亮剂 NI-3	166 g/kAh
辅助光亮剂 NI-2	350 g/kAh

(三) 氨基磺酸镀镍铁合金工艺

氨基磺酸镀镍铁合金工艺如表 4.4-5 所示,此工艺采用不溶性阳极,适用于磁性元件。

表 4.4-5 氨基磺酸镀镍铁合金工艺规范

溶液组成(g/L)		工艺条件及应用	
氨基磺酸镍 $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$	369	pH	1.0
硫酸亚铁 $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	20~25	温度(°C)	45
氨基磺酸 $(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})$	10~20	电流密度 (A/dm^2)	25
硼酸 (H_3BO_3)	30	阳极	不溶性阳极
硫酸羟胺 $(\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$	2~6	应用范围	磁性元件
十二烷基硫酸钠 $(\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)$	0.05~0.1		
糖精钠	0.6~1		

四、镀镍铁合金常见故障及纠正方法

镀镍铁合金常见故障及纠正方法如表 4.4-6 所示。

表 4.4-6 镀镍铁合金常见故障及纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
镀层脆性大、脱落	① pH 过高,调整 pH 为 3 左右 ② Fe^{3+} 浓度太高,大阴极电解或用铁粉还原 ③ 糖精含量不足
镀液整平作用差	① pH 过低或温度过低 ② Fe^{3+} 浓度太高,大阴极电解或用铁粉还原 ③ 光亮剂偏少
镀层发花、发灰	① 苯亚硝酸钠不足,补充 0.1 g/L~0.2 g/L ② 十二烷基硫酸钠质量低劣,活性炭处理过滤 ③ 工件前处理不良 ④ 温度过高
镀层凹处发黑	① Fe^{3+} 含量高 ② 金属杂质过多,低电流电解处理 ③ 有机杂质多,活性炭处理过滤
光亮镀层不光亮	① 光亮剂不足 ② 温度太低,或电流密度太低 ③ pH 太低
镀层有针孔、毛刺	① 镀液中有固体微粒杂质,过滤 ② Fe^{3+} 过高 ③ 十二烷基硫酸钠过低

表 4.5-1 氟化物镀锡镍合金的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	50	10~50	50	15~50	50
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	300	280~310	300	250~300	300
氟化氢铵(NH_4HF_2)	10	50~60		50~55	
氢氧化铵(NH_4OH) (ml/L)	35		用氨水调 pH至2.5		
氟化铵(NH_4F)					60
盐酸(HCl)(ml/L)			56	8	
酚磺酸					0.5M
pH	2.5(2~2.5)	2~2.5	2~2.5	2~2.5	4.5
温度(°C)	70(65~75)	60~70	70	60~70	50~70
阴极电流密度(A/dm ²)	2~3	1~2	2~3	1.5~3	0.5~4
阳极	镍锡分挂	镍板	镍板	镍板	镍板

氟离子是络合锡离子的络合剂,而镍呈简单水化离子状态存在,故改变氟化物的浓度就可调节镀层的锡含量。新配镀液时可加入 50 g/L 的氯化铵,可将镀层的张应力改变为压应力,可提高镀层的耐腐蚀性,以后可不补加。pH 可用氨水或盐酸调整。

阳极用镍板,二价锡靠加氯化亚锡来补充。如用两种阳极,由于锡在不通电时呈海绵状,所以锡板要加内纶套,不镀时要取出,而镍板可以一直留在镀液中。

(三) 其他类型的镀锡镍合金工艺规范

为了克服氟化物镀液的缺点,开发了焦磷酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐、EDTA 四钠盐,以及氯化物等多种电镀锡镍合金,其工艺规范如表 4.5-2 所示。下面以焦磷酸盐为例述叙主要成分和各种工艺参数对镀层性能的影响。

表 4.5-2 其他镀锡镍合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
焦磷酸亚锡($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	20			16		
氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)		10	15			
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	15	75	70	70		
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)		20			15	150
焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	200	250	280	240		
柠檬酸铵($(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	20					150
蛋氨酸	5	5	5			
乙二胺(mL/L)			15	5		
盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)				7		
锡酸钠(Na_2SnO_3)					40	
酒石酸钠($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$)					12	
EDTA 四钠盐					7.5	
硫酸亚锡(SnSO_4)						40
氨基磺酸钠($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{Na}$)						70
间苯二酚						10
pH	8.5	8.5	9.5	8.5	12	4
温度(°C)	50	50	60	50	70	40
阴极电流密度(A/dm ²)	2	2	3	0.5~1	1.5	3~4
阳极	镍板	镍板	镍板	锡板	石墨	镍板
外观	不锈钢色	黑色光亮	黑色光亮		青白色	白色带粉红

(1) 镀液中金属离子的浓度比对合金成分的影响并不明显。镀液中锡离子占总浓度 20%(摩尔比)时合金硬度值最高,若锡离子占总浓度 30%~50%时,则镀层内应力最大,此时镀层结晶细密。当锡含量过高时镀层结晶变粗,过低则镀层表面有小节瘤。

(2) 在焦磷酸盐镀液中加入 α -氨基酸类化合物才能获得锡镍合金。例如不加入蛋氨酸,镀层几乎全是锡,硬度和内应力会降低,表面粗糙。尽管焦磷酸盐是主络合剂,但对合金成分影响其

微,蛋氨酸的加入有利于镍的析出而与锡共沉积。

(3) $\text{pH} < 7$ 时镍与锡难以共同析出,几乎只有锡析出,而且镀层粗糙; $\text{pH} > 9$ 以上镍离子也难以还原。 pH 应在 $8 \sim 9$ 之间,这时镀层硬度为 500 HV 。这种镀液缓冲性好, pH 相当稳定。

(4) 在无搅拌的情况下,电流密度高时镀层粗糙并呈暗灰色;随电流密度升高镀层锡含量降低,但通过搅拌可以使阴极附近的锡离子得到充分的补充,提高了镀层中的锡含量。

(5) 温度对镀液和镀层的影响较小,当温度较低时,镀层中镍含量略有增加,而当温度较高时则锡含量略有增加。

(四) 镀装饰性黑色锡镍合金

1. 工艺规范

以枪黑色为代表的黑色合金镀层主要是黑锡镍或黑锡镍铜,改变 Sn、Ni、Cu 二元或三元合金元素的摩尔比,例如 $\text{Sn} : \text{Ni} : \text{Cu} = 0.5 \sim 1.5 : 0.5 \sim 1.5 : 0.01 \sim 0.1 \text{ mol}$, 加入含硫含氮化合物发黑剂,例如巯基丙氨酸、均胱氨酸、含硫氨基酸等,就能得到似黑非黑,发出幽幽冷光的枪黑色。在合金中加入少量铜,色调更加悦目,硬度也高达 $500 \sim 700 \text{ HV}$ 。广泛应用于日用五金、自行车、灯具、首饰等装饰。

电镀黑色锡镍主要有焦磷酸盐和氰化物工艺,如表 4.5-3 所示。

表 4.5-3 电镀黑色锡镍合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2
焦磷酸钾($\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	200~250	
枪黑色电镀 A 盐	20~30	
枪黑色电镀 B 剂	20~40	
枪黑色稳定剂	0.2~0.4	
氰化钠		45~60
枪黑盐 SN-1		45~60

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2
pH	8.5~9.5	
温度(°C)	40~45	68~73
阴极电流密度(A/dm ²)	0.1~2	
电压		2.5~3.5
阳极	石墨	不锈钢
时间(min)	1~2	2~3

注: 1. 枪黑色电镀 A 盐、B 剂、稳定剂为武汉风帆电镀技术有限公司研制。

2. 枪黑盐 SN-1 为广州电器科学研究所研制。

2. 镀液配制(以配方 1 为例)

用总体积 1/2 的水溶解焦磷酸钾,充分搅拌加热至 50°C。将 A 盐在搅拌情况下缓慢加入焦磷酸钾溶液直至完全溶解。将溶液稀释至规定体积,在 40°C~50°C 下,加活性炭 1 g/L 搅拌后静置 24 h 后过滤。在搅拌下加入 B 剂和稳定剂,电解数小时即可试镀。

3. 注意事项

(1) 定期分析焦磷酸盐,按规范补加。A 盐 4 g/Ah, B 剂 2 g/Ah,可镀 0.8 m² 镀件。

(2) 为得到光亮均匀的黑色,底层光亮镍必须平滑光亮。

(3) pH 不得低于 8.5,防止焦磷酸盐水解;pH 也不宜高于 9.5,防止镍层钝化影响结合力。

(4) 镀后要钝化,CrO₃ 50 g/L、室温 20°C~30°C。

4. 常见故障及纠正方法

常见故障及纠正方法见表 4.5-4 所示。

表 4.5-4 电镀黑锡镍合金常见故障及纠正方法

故障现象	产生原因及纠正方法
色 浅	① 温度过低 ② A 盐过低
黑色不均匀 光亮区狭窄	① B 剂不足 ② 焦磷酸钾不足,分析含量,适当补充 ③ pH 过低 ④ 稳定剂不足
镀层有条纹	① 金属杂质过多,低电流密度电解处理 ② B 剂不足 ③ 稳定剂不足

二、电镀锡锌合金

(一) 镀层性质

锡锌合金具有许多优良性能。

- (1) 具有优异的耐蚀性和抗冲击性;
 - (2) 含锡量 75%~85% 的锡锌合金钎焊性能良好,经钝化后,长期放置而性能不变;
 - (3) 接触电阻低;
 - (4) 镀层柔软,与基体结合力强,容易点焊,镀后加工性能好。
- 所以锡锌合金镀层既可作防护性镀层,又可作功能性镀层,具有广泛的应用,常应用于电气、电子产品,汽车、飞机零件,工具和紧固件。

缺点是该合金钝化比较困难,需用特殊的钝化工艺。

早期镀锡锌合金都是从氰化物-锡酸盐镀液中沉积,20 世纪 60 年代后相继开发了柠檬酸盐、焦磷酸盐、葡萄糖酸盐和氟硼酸盐等镀液。

(二) 氰化物镀锡锌合金工艺

氰化物镀锡锌合金工艺见表 4.5-5。采用氰化物镀液,其镀

层合金成分稳定,镀液分散能力强。要注意温度的影响,温度升高镀层含锡量下降。采用合金阳极时,为防止二价锡的危害,阳极要像碱性镀锡那样保持黄绿色膜的半钝化状态。

表 4.5-5 氰化物镀锡锌工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	1(滚镀用)
锡酸钾(K_2SnO_3)	50~100			94
氧化锌(ZnO)	3~15	3~15		
氰化钾(KCN)	20~60	20~60		31
氰化钠(NaCN)			28	
氢氧化钾(KOH)	4~12	3~14		11
游离氢氧化钠(NaOH)			4~6	
锡酸钠($Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$)		50~100	67.5	
氰化锌($Zn(CN)_2$)			4.5	15
温度($^{\circ}C$)	60~75	60~75	65 ± 2	65 ± 2
阴极电流密度(A/dm^2)	1~3	1~3	1~3	0.5~1.5
阳极 Sn-Zn 合金	按镀层成分比	按镀层成分比	按镀层成分比	按镀层成分比
镀层含锡量(Sn%)	70~80	70~80	80	75~85

(三) 其他镀锡锌合金工艺

其他镀锡锌合金工艺规范如表 4.5-6 所示。葡萄糖酸盐镀液可获得半光亮镀层,当 pH 为 5,无搅拌,电流密度为 $2 A/dm^2$ 时,镀层锡含量为 80%。光亮剂香草醛过多会导致光泽下降,甚至无镀层。

焦磷酸盐镀液分散能力好。电流密度对合金成分有明显影响,随电流密度增大,含锡量增加,锡在 66%~99% 范围内变化。明胶增加,镀层的锌含量增加。

表 4.5-6 其他镀锡锌合金工艺

溶液组成(g/L)与工艺条件	焦磷酸盐型			柠檬酸盐型		葡萄糖酸盐型
	1	2	3	1	5	6
焦磷酸亚锡($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	21	21	28			
焦磷酸锌($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	37		50			
硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)		88		32	36	36
焦磷酸钾($\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	200	264	125			
硫酸亚锡(SnSO_4)				38	38	27
柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)				77	110	
酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)				18		
硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)				66	70	
葡萄糖酸钠($\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$)						110
二乙醇胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$)						26
聚乙二醇烷基胺						3
香草醛($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$)						0.04
明胶	1		1			
氨水(32% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (mL/L)				72	72	
脲						0.5
光亮剂(mL/L)				8	8	
pH	9.2	8.9		6.0	4~8	6.0
温度(°C)	60	20	25	15~25	10~40	25
电流密度(A/dm ²)	0.6~1.5	1~2	1~2	1~3	0.5~6.0	1~2
镀层锡含量(%)		88	82	70~75	70~75	75

柠檬酸盐镀锡锌合金所使用的光亮剂是含氧乙烯聚合物(或其衍生物)和乙烯基乙二醇(或丙烯基乙二醇)反应形成的可溶性化合物,另外还需加入醛类化合物作为次级光亮剂。

三、电镀锌镍合金

(一) 镀层性质及应用

锌镍合金以含镍量 8%~15% 为最佳,含镍量超过 15% 的镀层难以钝化。锌镍合金具有许多可贵的物理化学性质:

(1) 良好的耐蚀性。含镍量 10% 以下的锌镍合金层比同样厚度的锌层耐蚀性高 3~5 倍;含镍量 10%~15% 的镀层耐蚀性比锌高 6~10 倍。

(2) 优良的机械性能。镀后不改变钢材屈服强度、抗张强度和延伸率,可塑性好,耐磨性也远优于锌层。

(3) 优良的钎焊性,在各种条件下都容易焊接。

(4) 镀层内应力小,表面光滑、平整。

(5) 镀液分散能力好、覆盖能力强。

由于锌镍合金镀层有上述许多优点,它是近年来发展起来的一种优良耐蚀镀层,是理想的食物包装盒镀层,在钢板、车辆和家用电器等产品上获得广泛地应用。

(二) 氯化物电镀锌镍合金

1. 工艺规范

氯化物电镀锌镍合金工艺规范如表 4.5-7 所示。

表 4.5-7 氯化物镀锌镍合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	1(挂镀)	5(滚镀)
氯化锌($ZnCl_2$)	140		100	80~110	60~80
氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	200	20~50	140	120~140	70~120
氧化锌(ZnO)		10~23			
氯化铵(NH_4Cl)		200~275	200	190~220	220~250
氯化钾(KCl)	200				
硼酸(H_3BO_3)	10	15~25			

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4(挂镀)	5(滚镀)
十二烷基硫酸钠 (C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na)		2			
聚乙烯乙二醇胺苯醚	0.01		2		
糊精		5			
苯亚甲基丙酮			0.15		
添加剂				适量	适量
pH	5.0	5.8~6.8	5.5	5~7(氨水调)	5~7(氨水调)
温度(°C)	30	40~55	30~40	30~37	30~37
电流密度(A/dm ²)	2~4	1~5	1~8	2~6	1~1
阳极	锌板	Zn、Ni 分控	Zn、Ni 分控	Zn、Ni 分控	Zn、Ni 分控

2. 镀液配制

- (1) 用 2/3 体积的水分别溶解规范量的氯化钾、氯化铵。
- (2) 用热水溶解规范量的硼酸,在搅拌下倒入(1)中。
- (3) 分别用热水将规范量的氯化镍、氯化锌溶解后在搅拌下加入上述溶液中。
- (4) 用盐酸或氢氧化钾调整 pH 至工艺规范。
- (5) 过滤,加水至规定体积,再加入添加剂,搅拌均匀,电解片刻即可试镀。

3. 工艺维护

(1) 锌盐和镍盐是提供被沉积金属离子的主盐。主盐浓度高,锌析出量增加,镀液的分散能力和覆盖能力下降;主盐浓度低,电流密度上限下降,沉积速度慢。在生产中应控制 Ni²⁺/Zn²⁺ mol 比在 1~1.5:1 为宜。

(2) 氯化钾和氯化铵既是导电盐又是络合剂。卤素络合物对

阴、阳极均有活化作用,这对于阳极正常溶解,改善镀层与基体结合力有利。铵离子过高对设备和环境有害。

(3) 硼酸是缓冲剂,可稳定 pH。此外,硼酸还有提高镀层光亮的作用。

(4) 添加剂一般由润湿剂和光亮剂组成。通常使用的润湿剂有十二烷基硫酸钠和十二烷基磺酸钠等,可防止镀层出现针孔。镀锌镍合金的有机物光亮剂有醛类(如胡椒醛、氯苯甲醛和肉桂醛等)、有机酸类(如抗坏血酸、氨基乙酸、苯甲酸和烟酸等)、酮类(如苯亚甲基丙酮、芳香烯酮和苯乙基酮等)、磺酸类(如木质素磺酸钠、萘酚二磺酸等)及杂环化合物等。它们可提高阴极极化、细化结晶,防止低电流过渡区镍过量沉积等。

(5) pH 提高,可增加镀层中的镍含量,pH 在 4.5~5.5 之间镍变化不明显。pH 过高,主盐易水解沉淀;过低则电流效率下降,阴极溶解快,离子浓度比例失调,一般应保持在 5~6 之间。

(6) 温度升高,镀层中镍含量增加。过高的温度会降低镀液的分散能力和镀层的光亮度,温度过低则电流密度区域变窄,沉积速度慢。

(7) 阴极电流密度在 $1 \text{ A/dm}^2 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ 范围内,对镀层成分影响不大。电流密度过高,镍含量增加,则电流效率下降,镀液 pH 变化快,过低则镀层灰暗,半光亮区扩大。

(8) 阴极移动或连续过滤镀液可使镀层中合金成分稳定均匀,提高镀层光亮度和平整性。

氯化物镀锌镍合金镀液呈弱酸性,且不含强络合剂,脱脂能力差,对杂质离子如铜、铅、铁等较敏感。因此,工件施镀前,要严格预处理;施镀过程中应避免工件掉落;若积累金属杂质较多,可用锌粉或低电流密度处理;应定期用双氧水、活性炭处理镀液,除去有机物分解的产物;工件镀后要进行铬酸钝化处理。

(三) 硫酸盐镀锌镍合金

1. 工艺规范

硫酸锌和硫酸镍价格要比氯化锌和氯化镍便宜,而且 SO_4^{2-} 对设备的腐蚀也比 Cl^- 要小,尽管镀液的电导率低一些,但在生产上也得到广泛地应用。硫酸盐镀锌镍合金工艺如表 4.5-8 所示。

表 4.5-8 硫酸盐镀锌镍合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	72	150	200~300	70	100
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	70	130	100~200	150	200
硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$	30		(氯化铵) 0~50		20
硫酸钠(Na_2SO_4)			30~100	60	100
硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$			10~50		
硫酸锶(SrSO_4)			0~10		
乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)		0~100			
柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)		0~200			
硼酸(H_3BO_3)		0~60	5~20		20
十二烷基硫酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$)					
添加剂	少量	少量		少量	少量
pH	2~3	1~3	2~3	2	3
温度($^{\circ}\text{C}$)	60	35~45	50~80	50	40
电流密度(A/dm^2)	1~2	0.01~10	30~100	30	10
阳极	锌板	不溶性	锌、镍板	锌、镍板	锌、镍板

注: 1,5号配方适用于快速移动的电镀锌带。

2. 镀液成分的作用及工艺条件的影响

(1) 镀液的主盐是硫酸锌和硫酸镍,镀层中的锌、镍含量取决于它们的比例。

(2) 硫酸铵和硫酸钠是导电盐,但它们的导电性要比氯化铵

(五) 镀锌镍合金常见故障及纠正方法

镀锌镍合金常见故障及纠正方法如表 4.5-10 所示。

表 4.5-10 镀锌镍合金常见故障及纠正方法

故障现象	产生的原因及纠正方法
镀层起皮、脱落	前处理不良
镀层边缘烧焦	电流密度过大
镀层有针孔、麻点	① 润湿剂不足 ② 镀液中有有机杂质,活性炭处理,过滤
镀层不亮	① 添加剂不足 ② 金属杂质过多,小电流电解处理 ③ 镀液中 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 比例失调,调整比例 ④ 温度过高或过低 ⑤ pH 过高或过低
镀层粗糙	镀液中有固体杂质,过滤
镀层脆性大	① 镀液中 Ni^{2+} 量过高,增加 Zn^{2+} 含量 ② 镀液中添加剂过量或有机杂质过多,活性炭处理,过滤

四、电镀锌铁合金

含铁量在 0.2%~0.7% 的锌铁合金,经铬酸彩色钝化后,有相当高的耐蚀性,可耐中性盐雾试验 2000 h,其延展性与锌相当;含铁量在 1%~8% 的锌铁合金,其耐蚀性能与纯锌镀层相当或略低于纯锌镀层;含铁量在 8%~20% 的镀锌铁合金镀层已大量用于钢板和钢带的生产,这种合金镀层有较好的抗点腐蚀和抗孔隙腐蚀,抗腐蚀性能优于锌。

锌铁合金镀液分散能力好,成本低,所得镀层可进行彩色、白色或黑色钝化,可用于钢板、钢带等各种工件的电镀。

镀锌铁合金工艺规范如表 4.5-11 所示。

表 4.5-11 镀锌铁合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)	23.8~24.8		17	115	250
氯化锌($ZnCl_2$)		30~300			
硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	1.8~6.2		17	109	250
氯化亚铁($FeCl_2$)		300			
硫酸铝($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)				20	
硫酸钠(Na_2SO_4)				84	30
乙酸钠($CH_3COONa \cdot 3H_2O$)					12
乙醇胺(C_2H_7NO)	1.1~6.7				
草酸铵($(COONH_4)_2 \cdot H_2O$)			67		
氢氧化钠(NaOH)	100~120				
柠檬酸($C_6H_8O_7$)		7			
醋酸钠(CH_3COONa)		15			
添加剂(ml/L) (锌酸盐镀锌添加剂)	1~6			0.5	
pH		3	2.0	1.5~2.0	3.0
温度(°C)	20~25	50	50	55	40
电流密度(A/dm ²)	3~5		1.0	30	50
阴极	锌、铁板	锌板	锌板	锌板	锌板
搅拌					阴极移动
镀层含铁量(%)	2~3	12	11	18	20

五、电镀镍磷合金

电镀镍磷合金的镀层结构与镀层的含磷量有关：含磷为1%的合金是过饱和固溶体结晶的非平衡合金；含磷3%晶粒就显著细化；含磷8%以上是单相的非晶态合金，没有晶界缺陷，耐蚀性极高，但含磷量超过11%耐蚀性反而下降。

镍磷合金镀层除具有优良的耐蚀性能外，它还具有硬度高(未

表 4.5 14 含钴量 80% 的磁性镍钴合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)		100~300		71.4	
氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)		100~300		25	
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	128				135
硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	115				108
氨基磺酸镍 $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$			225		
氨基磺酸钴 $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$			225		
硼酸(H_3BO_3)	30	25~40	30		17~20
氯化钾(KCl)	15				6~7
氯化镁(MgCl_2)			15		
焦磷酸钾($\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$)			润湿剂 0.375	174	
柠檬酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_7]$				20	
pH	4~5	3~6	2~4	8.5~9.1	4.5~4.8
温度(℃)	50~60	60~75	室温	10~80	42~45
电流密度(A/dm ²)	1~2	10	1.5~3	0.35~8.4	3
叠加电流比(交/直)	1:3				1:3

第五章 特殊基材上的电镀

第一节 难镀金属上的电镀

一、铝合金的电镀

铝及铝合金具有比强度、比模量高,导电、导热性能好,易于成形等优点,通过电镀,可改善其表面性能,延长使用寿命和扩大应用范围。

铝比较活泼,与氧的亲合力很强,表面极易生成一层致密的氧化膜。铝与许多金属易发生置换,铝与许多镀层的膨胀系数相差较大,易产生内应力使镀层破坏,因此铝的电镀比其他金属困难得多。为在铝基体上获得良好的电镀层,必须先进行特殊的处理,然后按常规方法进行镀覆。

(一) 除油

1. 有机溶剂除油

油污较多和经过抛光后表面粘上油脂或油膏等污物的零件,在化学除油前先用有机溶剂粗略除油。常用有机溶剂有煤油、汽油和四氯化碳等。

2. 化学除油

表 5.1-1 是铝件化学除油工艺规范。为了防止过腐蚀同时又能尽快将油污除净,最好对溶液进行搅拌或把零件轻微地移动。

表 5.1-1 铝合金化学除油工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2
碳酸钠(Na_2CO_3)	40~50	40~60
磷酸三钠(Na_3PO_4)	25~30	10~60
氢氧化钠(NaOH)	15~20	
硅酸钠(Na_2SiO_3)		20~30
温度($^{\circ}\text{C}$)	60~80	50~70
时间(min)	0.5~1	15~30

3. 电解除油

电解除油的工艺规范为：三聚磷酸钠 10 g/L, 碳酸钠 10 g/L, 60°C , 阴极电流密度 $10 \text{ A}/\text{dm}^2$, 时间 1 min 以内。

(二) 侵蚀

1. 除氧化皮侵蚀

热处理后的铝合金, 用机械方法或用表 5.1-2 的溶液除去表面氧化皮。

表 5.1-2 铝合金表面氧化皮侵蚀工艺规范

溶液组成(mL/L)与工艺条件	锻铝	铸铝	铸铝
硫酸(H_2SO_4)	100		
铬酐(CrO_3) (g/L)	35		
硝酸(HNO_3)		500	700
氢氟酸(HF)		100	250
温度($^{\circ}\text{C}$)	70~80	室温	室温
时间(min)	3~5	3 s~10 s	3 s~5 s

2. 碱侵蚀

碱液侵蚀应用广泛, 侵蚀速度快, 当零件表面油污较少时, 甚至可以不经过除油而直接进行碱液侵蚀。其目的是除去表面污物

与氧化皮。表 5.1-3 是常用碱侵蚀工艺规范。

表 5.1-3 铝合金零件碱侵蚀工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
氢氧化钠(NaOH)	50~70	60~80	40~50	2~5
磷酸三钠(Na ₃ PO ₄)	30~40			30~50
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	20~30			20~30
硅酸钠(Na ₂ SiO ₃)	5~10			5~10
碳酸氢钠(NaHCO ₃)				
氟化钠(NaF)			40~60	0.5~1.0
(非离子型表面活性剂)				
温度(°C)	70~80	60~70	40~60	50~70
时间(s)	60~120	15~30	30~120	10~30
适用范围	一般硬铝	纯铝和一般铝合金	铝合金、磷酸阴极化前	铸铝、防锈铝和硬铝

3. 酸侵蚀(出光)

在除油和碱侵蚀中,铝合金中的铁、锰、铜、镁、硅等元素不溶于碱,常残留于铝表面,所以零件经化学除油或碱侵蚀后,表面会残留着一层灰黑色的膜,必须在酸溶液中侵蚀除去。铝合金经过酸侵蚀后才能达到活化基体和提高结合力的目的。酸侵蚀的工艺规范见表 5.1-4。

表 5.1-4 铝合金酸侵蚀工艺规范

溶液组成(ml/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
硝酸(HNO ₃)	300~500	500~750	450~550	750	500~600	630	
硫酸(H ₂ SO ₄)					200~300	320	100
氢氟酸(HF)			100~150	250		50	
氟化氢铵(NH ₄ HF ₂) (g/L)		50~120					
过氧化氢(H ₂ O ₂)							50

续表

溶液组成(ml. L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
温度(°C)	室温	室温	室温	室温	室温	室温	室温
时间(s)	60~120	30~30	3~15	3~30	3~5	30~60	30~60
适用范围	纯铝	含硅铝 镁、铜、锰	铝硅	铝铜硅、 铝镁硅、 铝铜	含铜硬铝 防锈铝		铝锌

(三) 中间处理

经常规前处理后的零件要进行中间处理,以防止零件表面重新生成氧化膜和防止零件进入镀液后发生金属置换反应而形成疏松的接触镀层,影响镀层与基体的结合力。中间处理是在零件表面制备一层过渡金属层或能导电的多孔性化学膜层,以使随后的电镀能正常进行。

1. 浸镀锌

在强碱性的锌酸盐溶液中进一步除去铝合金表面上的自然氧化膜,同时化学沉积一层锌,锌的沉积防止了铝的再氧化。两次浸锌的效果比一次浸锌好,即第一次在浓度较高的锌酸盐中进行,与铝基结合的内层是锌铁合金,而外层是纯锌。第一次浸锌难免还有氧化膜残留,此后在1:1硝酸盐中进行第二次浸锌,这样得到的浸锌层致密、均匀、完整,与基体结合力更好。表5.1-5是铝合金浸镀锌工艺规范。溶液配制方法如下:

(1) 先将氧化锌(或硫酸锌、硝酸锌)用水调成糊状,然后溶于热的浓氢氧化钠溶液中。

(2) 用少量水将三氯化铁溶解,搅拌后加入酒石酸钾钠(或柠檬酸)中。如有沉淀可加入氢氧化钠使之溶解。

(3) 将硝酸钠、氢氟酸用少量水溶解。

(4) 边搅拌,边将(2)、(3)溶液加入(1),稀释至规定体积。

表 5.1-5 铝合金浸镀锌工艺规范

溶液组成 (g/L) 与工艺条件	1		2		3		4		5	6	7	8
	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次				
氢氧化钠 (NaOH)	500	20	200	60	300	120	150~350	150~550	500	125	60	
氧化锌 (ZnO)			100		60	20	75~100	80~120	100	25	6	
酒石酸钾钠 (KNaC ₄ H ₄ O ₆)	10	20		80	10	10		8~10	10~20	50	80	
三氯化铁 (FeCl ₃)	1		2	2	1	2		0.5~1	1	2	2	
硫酸锌 (ZnSO ₄)	300	300										320
硝酸锌 [Zn(NO ₃) ₂]				30								
柠檬酸			10									
硝酸钠 (NaNO ₃)		1	1			1				1	1	
氢氟酸 (HF) (ml/L)			3~5									3~5
温度(°C)	18~25	25~30	30~40	15~30	20~25	20~25	~25	~25	20~25	室温	室温	15~25
第一次处理时间(s)	30~60		10~60		30~60		30~60		60	30~60	30	15~60
第二次处理时间(s)		15~60		30~60		20~40		60~90	15~20	10~15	10~15	
适用范围	铝镁		铝硅		铝铜		大多数铝合金		硬铝、锻铝	大多数铝合金		压延铝材

2. 浸镀锌合金

浸镀锌合金得到的合金层结晶细,光亮致密,结合力好,适用于多种铝材。在锌合金层上可不进行氰化物镀铜而直接镀亮镍、镀硬铬以及镀铜、镀银等。表 5.1-6 是浸镀锌合金的工艺规范。

表 5.1-6 铝合金浸镀锌合金工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	浸镀锌镍合金				浸镀锌 铜合金	浸镀锌铜 镍合金
	1	2	3	1		
氢氧化钠(NaOH)	200~300	100	100~150	200	100	260~300
氧化锌(ZnO)		5	10~15		60	
酒石酸钾钠 (KNaC ₄ H ₄ O ₆)	100~120	5	10	110		3~4
三氯化铁(FeCl ₃)		2		2		
硫酸锌(ZnSO ₄)	60~100		硫酸高铁 2	80		180~200
硫酸镍(NiSO ₄)	60~80			50		
硫酸铜(CuSO ₄)				5		
氯化镍 (NiCl ₂ ·6H ₂ O)		15	15			15~20
氰化钠(NaCN)	活化剂 3~5	3	硝酸钠 2	10		
氰化亚铜(CuCN)					2	1~6
硫代硫酸钠 (Na ₂ S ₂ O ₅)					20	5~10
温度(°C)	15~25	20~25	18~15	15~30	20~35	20~25
时间(s)	30~60	20~25	10~30	第 次 浸 60 第一次 浸 15	30~60	30

溶液配制方法如下：

- (1) 将氧化锌溶于热的氢氧化钠溶液中，再加入氰化钠。
- (2) 三氯化铁、氯化镍(或硫酸镍)分别溶解后溶于酒石酸钾钠溶液中，再加入络合剂或活化剂。

(3) 用少量水溶解硝酸钠。

(4) 将上述溶液混合，加水至规定体积。

3. 浸镀镍

镍比锌层硬，操作时不易受破坏而暴露铝基体，可避免局部镀

氢氧化钠(NaOH)	4 g/L~5 g/L
温度	室温
时间	20 min~30 min

6. 阳极氧化处理

作为电镀底层的阳极氧化膜应有一定的孔隙率,铝及锻铝合金在磷酸中阳极氧化可获得孔径大的膜层,适合作为电镀底层。表 5.1-8 是阳极氧化工艺规范,氧化膜的厚度只需 $3 \mu\text{m}$ 。阳极氧化后在含氰化钠 6%~8% 的溶液中进一步扩孔则更容易电镀。扩孔时间纯铝为 15 min,铝合金为 5 min。

表 5.1-8 铝合金电镀底层阳极氧化工艺

溶液组成(g/L) 与工艺条件	铝及合金	铝铁硅合金	铝铜镁合金	3003, 5052, 6061, 6063
磷酸(H_3PO_4)	300~420	600~720	200	350
草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	1	1	1	
硫酸(H_2SO_4)	1	1	250	
十二烷基硫酸钠	1	1	0.1	
温度($^{\circ}\text{C}$)	25	35~40	30~40	30~33
电压(V)	30~60	18~30	10~13	30~40
阳极电流密度($\text{A}\cdot\text{dm}^2$)	1~2	2.5~4	3~3.5	1.2~1.3
氧化时间(min)	10~15	4~5	5~10	10

7. 电镀薄锌层

铝合金零件经除油,侵蚀后可直接镀一层薄锌打底再镀其他镀层。为减少对基体的侵蚀,采用含碱较低的镀液,工艺规范如下:

氧化锌(ZnO)	25 g/L~35 g/L
氰化钠(NaCN) (总量)	75 g/L~95 g/L
氢氧化钠(NaOH)	50 g/L~70 g/L

硫化钠(Na ₂ S)	3 g/L - 5 g/L
甘油[C ₃ H ₇ (OH) ₃]	3 g/L - 5 g/L
温度	20℃ ~ 30℃
电流密度	1 A/dm ² - 3 A/dm ²
时间	2 min ~ 5 min

铝零件在镀锌后要立即镀铜,可用氰化镀铜液,为防止置换应带电入槽。

8. 化学镀镍

化学镀镍尤其适合于铸铝合金。零件经前处理化学镀镍后可直接镀其他金属,但施镀前要用 1:1 盐酸充分活化,否则会导致分层脱皮。化学镀镍工艺规范如下:

硫酸镍(NiSO ₄ · 6H ₂ O)	30 g/L
硼酸(H ₃ BO ₃)	15 g/L
次亚磷酸钠(NaH ₂ PO ₂)	15 g/L ~ 20 g/L
乙酸钠(NaAC)	15 g/L
柠檬酸钠(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	10 g/L
pH	4.8 ~ 5.5
温度	70℃ ~ 90℃
时间	15 min ~ 20 min

二、不锈钢电镀

不锈钢表面有一层薄而透明、附着牢固的钝化膜,若不能彻底除去这层膜,将得不到与基体结合牢固的良好镀层。不锈钢在用第二章所述方法除油和除锈后,要进行活化处理,使侵蚀后的工件表面进一步净化并露出新鲜的基体表面,或再闪镀一层很薄的金属层,防止已净化的表面再钝化,保证镀层的结合力。

(一) 浸渍活化

不锈钢浸渍活化的工艺规范如表 5.1-9 所示。

层结合力,常用除油方法有有机溶剂除油、碱性除油、酸性除油等。

(一) 有机溶剂除油

有机溶剂只能除去塑料制品表面的石蜡、脂肪等有机污物。塑料品种不同,耐有机溶剂的能力不一样,选择有机溶剂时,需注意制品不被溶解或产生龟裂、膨胀与变形。表 5.2-1 为塑料制品除油时所选用的有机溶剂。

表 5.2-1 塑料除油常用有机溶剂

塑 料	溶 剂	塑 料	溶 剂
聚碳酸酯	甲醇、三氯乙烯	环氧树脂	甲醇、丙酮
聚苯乙烯	甲醇、乙醇、三氯乙烯	聚酰胺	汽油、三氯乙烯
聚氯乙烯	甲醇、乙醇、丙酮、三氯乙烯	胺基塑料	甲醇
氟塑料	丙酮	聚甲基丙烯酸甲酯	甲醇、乙醇、丙酮
聚丙烯	甲醇	酚醛塑料	甲醇、丙酮
聚酯	丙酮	ABS	乙醇

(二) 碱性除油

碱性除油溶液组成与工艺条件如表 5.2-2 所示。

表 5.2-2 碱性除油溶液组成与工艺条件

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
氢氧化钠(NaOH)	30~40	10~30	30~50
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	15~20	10~20	15~20
磷酸三钠(Na ₃ PO ₄)	30~40	20~50	15~20
十二烷基硫酸钠 (C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na)	3~5(ml/L)	5~10	
OP乳化剂			1~2
温度(°C)	40~50	40~55	40~50
时间(min)	15~30	20~30	10~20

碱性除油后,须用水反复清洗,再浸 80%的浓硫酸(或把水甩干),方能进行粗化。

(三) 酸性除油

酸性除油适用于耐酸的塑料制品,其配方和工艺条件如下:

重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)	5 g
硫酸(H_2SO_4 , $d=1.84$)	300 ml.
水	20 ml.
温度	室温
时间	1 min--5 min

二、粗化

(一) 粗化的目的

粗化的作用是使塑料制品表面呈微观粗糙不平的状态,增大镀层与塑料的接触面。另一方面,粗化使塑料表面的聚合分子断链,由长链变成短链,并在断链处形成无数亲水极性基团,使制品由憎水体变成亲水体。

粗化可采用机械粗化、有机溶剂粗化和化学粗化方法。

(二) 机械粗化

机械粗化一般采用水砂纸打磨、喷砂、滚磨等方法。

(三) 有机溶剂粗化

某些形状复杂的制品,或者对表面粗糙度、尺寸精度要求较高的制品不宜用机械粗化。而它们又不能经受化学粗化液的侵蚀,或者化学粗化液不能起作用,这时应选择适宜的有机溶剂进行粗化。表 5.2-3 是粗化用的有机溶剂。

表 5.2-3 塑料粗化用有机溶剂

塑 料 类 型	有 机 溶 剂
聚乙烯	二氯乙烷、丙酮、二甲苯
聚丙烯	汽油、卤代烃
聚苯乙烯	丙酮、汽油
聚氯乙烯	四氯化碳、环己烷、四氢呋喃
聚碳酸酯	含氯有机溶剂、低级不饱和醇
聚胺和聚酰胺	环己烷、苯甲醇

(四) 化学粗化

化学粗化是普遍采用的粗化方法。化学粗化液普遍含有铬酐、硫酸,是一种强氧化型的酸性溶液。化学粗化液的除污能力强,粗化速度快,可形成均匀、细密、显微粗糙的粗化表面。

1. ABS 塑料的化学粗化溶液组成和工艺条件

ABS 塑料的化学粗化溶液组成和工艺条件如表 5.2-4 所示。

表 5.2-4 ABS 塑料化学粗化溶液组成和工艺条件

溶液组成和工艺条件	高铬型		低铬高硫酸型		磷酸型	
	1	2	3	4	5	6
铬酐(CrO_3) (g/L)	100~130	250~350	20~30	10~20	9	
硫酸(H_2SO_4) (mL/L)	180~220	325	543	600~700	520	177
磷酸(H_3PO_4) (mL/L)					140	166
重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (g/L)						30
温度($^{\circ}\text{C}$)	60~70	60~70	60~70	60~70	60~70	60~70
时间(min)	10~30	15~30	30~60	30~60	30~60	30~60

配制化学粗化液时,先将铬酐溶解于少量水中。在不断搅拌下,将硫酸缓慢的加入到铬酐水溶液中,然后用水稀释到规定体积。不能将铬酐倒入硫酸中,以防止溶解不完全,降低溶液中六价铬的含量。粗化液配制过程中,会释放出热量,使溶液温度上升至 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。应待溶液冷却至工艺许可范围内,才能进行粗化。

经过碱性除油的制品,应反复清洗(最好用 $50^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的热水清洗),防止将残留碱液或水分带入粗化液,产生酸碱中和或稀释粗化液,降低粗化液的氧化、蚀刻能力,缩短溶液使用寿命。在粗化过程中,为保证制品粗化均匀,要不断翻动制品。

2. 其他塑料的化学粗化

其他塑料的化学粗化溶液组成和方法如表 5.2-5 所示。

表 5.2-5 其他塑料化学粗化溶液和方法

塑料类型	粗化方法																															
聚丙烯	① 溶剂处理 松节油 40 mL/L, 非离子型表面活性剂 60 mL/L, 65℃ ~ 85℃, 10 min ~ 30 min ② 化学粗化 铬酐 400 g/L, 硫酸 190 mL/L ~ 210 mL/L, 75℃ ~ 85℃, 10 min ~ 10 min 铬酐 150 g/L ~ 300 g/L, 硫酸 110 mL/L ~ 210 mL/L, 85℃, 5 min ~ 10 min																															
改性聚苯乙烯	① 溶剂处理 汽油: 油脂 = 2 : 3, 15℃ ~ 30℃, 1 min ~ 3 min ② 化学粗化 铬酐 8 g/L ~ 20 g/L, 硫酸 600 mL/L, 60℃ ~ 70℃, 50 min ~ 120 min																															
聚乙烯	重铬酸钾粗化液	<table border="1"> <tr> <td>重铬酸钾(g)</td> <td>20</td> <td>85</td> <td>40</td> <td>75</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>硫酸(g)</td> <td>930</td> <td>915</td> <td>890</td> <td>880</td> <td>740</td> </tr> <tr> <td>水(g)</td> <td>50</td> <td></td> <td>70</td> <td>45</td> <td>250</td> </tr> <tr> <td>温度(℃)</td> <td>70</td> <td>50</td> <td>50~70</td> <td>30~70</td> <td>70~75</td> </tr> <tr> <td>时间(min)</td> <td>5~15</td> <td>3</td> <td>1~15</td> <td>1~5</td> <td>2~60</td> </tr> </table>	重铬酸钾(g)	20	85	40	75	40	硫酸(g)	930	915	890	880	740	水(g)	50		70	45	250	温度(℃)	70	50	50~70	30~70	70~75	时间(min)	5~15	3	1~15	1~5	2~60
	重铬酸钾(g)	20	85	40	75	40																										
硫酸(g)	930	915	890	880	740																											
水(g)	50		70	45	250																											
温度(℃)	70	50	50~70	30~70	70~75																											
时间(min)	5~15	3	1~15	1~5	2~60																											
铬酐 硫酸粗化液	铬酐 5 g/L ~ 7 g/L, 硫酸 510 mL/L, 60℃ ~ 70℃, 5 min ~ 30 min																															
聚苯乙烯	硫酸 950 mL/L, 过二硫酸钾 3 g, 硝酸银 3 g, 50℃ ~ 70℃, 15 min ~ 30 min 硫酸 2 L, 硝酸 1 L, 盐酸 4 mL, 水 940 mL, 50℃ ~ 60℃, 5 min ~ 10 min																															
聚氯乙烯	① 溶剂处理 丙酮 40% (体积百分比), 乙醇 60%, 15℃ ~ 30℃, 1 min ~ 5 min ② 化学粗化 铬酐 250 g/L, 硫酸 300 mL/L, 60℃ ~ 80℃, 60 min ~ 120 min 或者 重铬酸钾 85 g/L, 硫酸 500 mL/L, 50℃ ~ 70℃, 15 min ~ 30 min ③ 浸酸 浓盐酸浸泡 5 min ~ 10 min																															
尼龙 6	铬酐 50 g/L ~ 70 g/L, 硫酸 300 mL/L, 15℃ ~ 30℃, 10 s ~ 30 s																															
尼龙 66	铬酐 100 g/L ~ 120 g/L, 硫酸 500 mL/L ~ 600 mL/L, 15℃ ~ 30℃, 30 s ~ 60 s																															
	重铬酸钾 15 g/L ~ 30 g/L, 硫酸 300 mL/L, 15℃ ~ 30℃, 30 s ~ 60 s																															
尼龙 100	铬酐 100 g/L ~ 120 g/L, 硫酸 500 mL/L ~ 600 mL/L, 15℃ ~ 30℃, 1 min ~ 2 min																															
	重铬酸钾 15 g/L ~ 30 g/L, 硫酸 300 mL/L, 15℃ ~ 30℃, 2 min ~ 4 min																															

三、中和处理

中和处理是利用碱溶液或酸溶液清洗制品表面残留的粗化液,此外,再将铬酸还原,防止有害残留物质污染敏化溶液和活化溶液。表 5.2-8 是中和处理规范。

表 5.2-8 中和处理溶液和工艺规范

溶液组成和工艺条件	1	2	3
氢氧化钠(NaOH) (g/L)	50~100		
盐酸(HCl) (mL/L)		20~30	500
水合肼(mL/L)		5~10	
水(H ₂ O) (mL/L)			500
温度(°C)	室温	室温	
时间(min)	1~2	1~2	1~2

四、敏化

敏化处理是将粗化过的制品在含有敏化剂的溶液中进行浸渍,在制品表面上吸附一层还原态的金属离子。常用敏化剂含有二价锡盐和三价钛盐,在敏化处理时使粗化表面吸附一层有还原性的二价锡离子,在随后的离子型活化处理时,将银或钯离子还原成有催化作用的银或钯原子。表 5.2-9 是塑料敏化处理溶液的组成与工艺条件。

表 5.2-9 塑料敏化处理溶液组成与工艺条件

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
氯化亚锡(SnCl ₂ · 2H ₂ O)	10~30	30~40	10	100	
三氯化钛(TiCl ₃)					50
盐酸(HCl) (mL/L)	10~50	60	70		50
氢氧化钠(NaOH)				150	
酒石酸钾钠(KNaC ₄ H ₆ O ₆ · 4H ₂ O)				170	
金属锡条	1根	1根	1根	1根	
温度(°C)	18~25	18~25	18~25	18~25	15~25
时间(min)	3	5~12	3~15	3	3~4

溶液配制必须用去离子水和试剂级的化学药品,将氯化亚锡溶于盐酸水溶液中,然后稀释至规定体积。切不可将氯化亚锡溶于水后再加盐酸,否则氯化亚锡会水解。溶液中加入锡条或锡粒可延缓二价锡的氧化。

敏化处理时,制品要多翻动,使敏化均匀。敏化后,要用热水反复清洗。

五、活化

活化处理是在塑料制品表面形成一层有催化活性的金属层,使化学镀能自发进行。除化学镀银可在敏化后直接进行外,其他化学镀都需在活化后进行。常用的活化剂有硝酸银、氯化钯及胶体钯等。

(一) 离子型活化

广泛使用的是硝酸银活化液和氯化钯活化液。表 5.2-10 是常用配方和工艺条件。

表 5.2-10 常用离子型活化液配方与工艺条件

溶液组成(g·L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
硝酸银 (AgNO ₃)	2~5	1.5~2	30~90				
氨水(NH ₃ ·OH) (mL·L)	6~8	滴至 透明	20~100				350
氯化钯(PdCl ₂)				0.5	0.25~0.5	0.25~0.5	4
盐酸(HCl)				10	5	0.25~1	
硼酸(H ₃ BO ₃)						20	
EDTA二钠盐							12
温度(°C)	18~25	18~25	18~30	15~25	15~25	15~25	15~30
时间(min)	5~10	3~5	0.5~5	0.5~5	1~5	0.5~5	2~5

1. 硝酸银型

硝酸银活化液只适用于化学镀铜。硝酸盐是溶液的主盐,是银离子的供给源,加入氨水可减少银离子在空气中见光分解的速度,提高活化液的稳定性。溶液配制要用蒸馏水或去离子水,将硝酸银用水溶解,待完全溶解后在搅拌条件下缓慢加入氨水,当溶液由褐色浑浊转为透明时立刻停止加氨水,然后稀释至规定体积。如果再出现浑浊时,可加适量氨水使其透明。

2. 氯化钯型

氯化钯活化液对化学镀铜、镍、钴等均有催化作用,溶液比较稳定。配制溶液时,将氯化钯溶解于所需的热盐酸中,然后用水稀释至规定体积。使用过程中溶液会逐渐变脏发黑,过滤后仍可使用。另外,升高温度能提高活化效果。

(二) 胶体钯活化

1. 胶体钯活化液配方与工艺规范

胶体钯活化是把敏化、活化同时进行。胶体钯活化液相当稳定,使用维护方便,用它代替离子型敏化、活化,可提高镀层结合力。表 5.2-11 是胶体钯活化液配方与工艺规范。

表 5.2-11 胶体钯活化液配方与工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1		2	3	4	5	
	A	B				原液	补充液
氯化钯(PdCl ₂)	1 g		0.2~0.3	0.5~1.0	0.5	0.25	1
氯化亚锡 (SnCl ₂ ·2H ₂ O)	2.5 g	75 g	10~20	50	28	3.5~ 5.0	10
盐酸(HCl, 37%) (ml, L)	100 ml	200 ml	200	300	50	10	80
氯化钠(NaCl)					160	250	150
锡酸钠 (Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O)		7 g				0.5	

续表

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1		2	3	4	5	
	A	B				原液	补充液
尿素[(CO)(NH ₂) ₂]						50	50
间苯二酚(C ₆ H ₆ O)						5	
水(H ₂ O) (mL/L)	200 mL		500	500			
温度(°C)	15~40		20~40	50~60	20~40		20~40
时间(min)	2~3		5~10	5~10	1~3		3~10

2. 溶液配制方法

配方1的配制方法为：先配制B液，将氯化亚锡加入盐酸中搅拌溶解，再加入锡酸钠，溶解后成为白色乳浊液。再配制A液，把1g氯化钼溶于100 mL盐酸和200 mL蒸馏水(或去离子水)的混合液中，在28°C~32°C的条件下，加入固体氯化亚锡，在不断搅拌下反应12 min。最后将配制好的B液在不断搅拌下缓慢倒入A液中，并稀释到1 L，得到棕色的胶态钼溶液。溶液配制好后在60°C~65°C保温3 h，以提高溶液的活性和延长使用寿命。

配制2、3溶液时，将氯化钼溶解在盐酸水溶液中，在28°C~32°C不断搅拌下加入氯化亚锡至完全溶解，然后用水稀释至规定体积，溶液配制后在50°C左右静置3 h~6 h。

3. 胶体钼活化液使用注意事项

(1) 避免带入六价铬离子，六价铬会使二价锡氧化成四价而影响溶液稳定性。

(2) 防止二价锡的氧化，溶液不使用时要加盖盖严。

(3) 避免带入自来水，一般在含氯化亚锡10 g/L、盐酸100 mL/L的室温溶液中，浸1 min~3 min后直接进入活化液活化。

(4) 当溶液分层时，要及时补加氯化亚锡。

(5) 活化液使用温度过低时活化效果不佳，应用水浴加温。

六、还原与解胶

(一) 还原

用硝酸银或氯化钯活化及清洗后,必须进行还原处理。其目的是除去镀件表面上残留的活化剂,防止它们进入化学镀液中引起镀液分解,同时还能提高表面的催化活性,提高沉积速度。

硝酸银活化后的还原处理是在含甲醛(37%)100 mL/L的水溶液中,室温条件下浸 30 s~60 s。氯化钯活化后在含次磷酸钠 10 g/L~30 g/L的水溶液中浸 30 s~60 s。

(二) 解胶

胶态钯活化后的塑料制品,其表面吸附的是一层胶态钯微粒,它没有催化活性,必须把它周围吸附的二价锡离子水解胶层除去,露出具有催化活性的钯微粒,为此需要进行解胶处理。表 5.2-12 是解胶溶液组成与工艺条件。

表 5.2-12 解胶溶液组成与工艺条件

溶液组成与工艺条件	1	2
次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (g)	30	
盐酸(HCl) (mL)		100
水(H_2O) (mL)	970	900
温度($^{\circ}\text{C}$)	18~30	40~45
时间(min)	0.5~1	0.5~1

七、化学镀

塑料制品通过活化后,可以进行化学镀铜或化学镀镍,使制品表面覆盖一层较薄的金属导电层。

(一) 化学镀铜

化学镀铜溶液组成与工艺条件如表 5.2-13 所示。

表 5.2-13 化学镀铜溶液组成与工艺条件

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	5~7	10	11	8~10	5~10	10~15
酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	22~25	25	15	33~50		
乙二胺四乙酸二钠 (Na_2EDTA)					30~40	30~45
甲醛(HCHO , 37%) (mL/L)	8~12	5~8	51	8~10	10~15	5~8
氢氧化钠(NaOH)	8~15	15	9	10		20
氯化镍($\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	2		1			
α, α -联吡啶					0.1	0.1
碳酸钠(Na_2CO_3)			4.2			
pH	12.5~13		12.5	12.5~13	12.5~13	15.5
温度($^{\circ}\text{C}$)	18~25	18~25	18~25	18~25	70~90	25~35
时间(min)	20~30	15~30	20~30	20~30	8~12 ($\mu\text{m}/\text{h}$)	2($\mu\text{m}/\text{h}$)

(二) 化学镀镍

化学镀镍溶液组成与工艺条件如表 5.2-14 所示。

表 5.2-14 化学镀镍溶液组成与工艺条件

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	20	25		30	25
氯化镍($\text{NiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)			30		
次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	30	25	30		25
氯化铵(NH_4Cl)	30				
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	10		20	10~30	
醋酸钠($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)		10			

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
硫酸脒		10			
次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)					50
二乙胺甲硼烷				3	
pH	8.5~9.5	4~5	3~4	8	10~11
温度($^{\circ}\text{C}$)	35~45	30~40	25~30	30	25~43
时间(min)	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10

八、电镀

塑料制品在经过表面处理和化学镀以后,塑料制品表面附着一层 $0.05 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ 的金属导电膜,这层膜很薄,还需用电镀的方法加厚金属层以满足产品性能的使用要求。这可用通常的电镀工艺镀铜、镍、铬、银、金或合金,采用的镀层组合有以下几种:

(1) 塑料制品 → 银活化 → 化学镀铜 → 闪镀铜 → 光亮酸性铜 → 光亮镍 → 光亮铬。

(2) 塑料制品 → 银活化 → 化学镀铜 → 闪镀铜 → 半光亮铜 → 全光亮镍 → 亮铬。

(3) 塑料制品 → 银活化 → 化学镀镍 → 闪镀铜 → 光亮酸性铜 → 半光亮镍 → 全光亮镍 → 镍封 → 亮铬。

(4) 塑料制品 → 氯化钯 → 化学镀铜 → 化学镀镍 → 闪镀铜 → 光亮铜 → 光亮镍 → 光亮铬。

(5) 塑料制品 → 胶态钯 → 化学镀镍 → 闪镀铜 → 光亮镍 → 光亮铬。

不同使用条件下镀层的厚度见表 5.2-15。

表 5.2 15 不同使用条件下镀层的厚度(μm)

镀层组合	良好	中等	恶劣	极恶劣
光亮铜	13	13	1~20	20
半光亮铜		0~8	13	15
光亮镍	5	5~10	5~10	5~8
镍封			2.5	5
铬	0.25	0.25	0.25	0.25

九、ABS 塑料电镀的工艺流程

ABS 塑料电镀的工艺流程如表 5.2-16 所示。

表 5.2-16 ABS 塑料电镀工艺流程

序号	工序名称	工艺条件		溶液组成
		温度($^{\circ}\text{C}$)	时间(min)	
1	除油	50~55	10~30	氢氧化钠 30 g/L~40 g/L 磷酸钠 30 g/L~40 g/L 碳酸钠 15 g/L~20 g/L 十二烷基硫酸钠 3 ml/L~5 ml/L
2	清洗	50~60	1	流动水
3	清洗	室温	1	流动水
4	粗化	65~70	5	铬酐 100 g/L~120 g/L 硫酸 200 ml/L~220 ml/L
		60~65	10	
		55~60	30	
5	清洗	50~60	1~2	流动水
6	清洗	室温	1~2	流动水
7	预浸	室温	1~3	氯化亚锡 10 g/L 浓盐酸 100 ml/L
8	活化	20~40	3~5	A液: 结晶氯化亚锡 2.53 g 氯化钾 1 g 盐酸 100 ml 去离子水 200 ml
				B液: 锡酸钠 7 g 结晶氯化亚锡 75 g 盐酸 200 ml

续表

序号	工序名称	工艺条件		溶液组成
		温度(°C)	时间(min)	
9	清洗	室温	1~2	流动水
10	解胶	35~40	3	盐酸 80 mL/L·120 mL/L
11	清洗	清洗	1	流动水
12	化学镀镍	40~45	3~5	硫酸镍 20 g/L 氯化铵 30 g/L 柠檬酸钠 10 g/L 次亚磷酸钠 30 g/L pH(用氨水调节) 8.5~9.5
13	清洗	室温	1	流动水
14	光亮镀铜	15~25	30	任选一种酸性光亮镀铜工艺
15	清洗	室温	1	水(可用逆流漂洗)
16	光亮镀镍	40~50	30	任何一种光亮镀镍工艺
17	清洗	室温	0.5~1	水(可用逆流漂洗)
18	镀铬			标准镀铬溶液及装饰铬工艺
19	清洗	18~60	0.5~1	水

1. 硝酸银活化

ABS或其他塑料电镀也可以采用硝酸银活化-化学镀铜工艺。这种工艺结合力和成品率要低一些,化学镀时间较长,边角处容易镀不上铜,但有广泛应用。工艺方法是在化学粗化并清洗后,按下列工序操作:

(1) 敏化: 室温, 5 min~20 min, 氯化亚锡 10 g/L, 盐酸 40 mL/L。

(2) 流动冷水清洗。

(3) 活化: 室温, 5 min~20 min, 硝酸银 2 g/L~5 g/L, 氨水(滴加至产生的沉淀刚刚又重新透明)。

(4) 流动冷水清洗。

(5) 还原: 室温, 3 min~5 min, 甲醛水溶液 1:9。

(6) 化学镀铜。

2. 胶体钯活化

胶体钯溶液的配制方法见前述。应该注意的是：胶体钯活化液不用时应盖严，以免盐酸挥发。较长时间不用时应经常搅拌以防止聚沉。活化液使用过程中会逐渐变稀（颜色变浅），要适时补加。一般生产时每月补充1~2次，补充量为原配制量的10%~20%左右。补充时加入水浴保温后并且未稀释的新活化液。

第三节 锌合金压铸件电镀

锌合金压铸件在日用建筑五金、家用电器、汽车、摩托车工业中有广泛应用。由于锌合金的化学稳定性较差，需镀铜/镍/铬多层镀层作为防护装饰镀层。为提高电镀的合格率，最好选用含铝4%左右的锌基合金。锌基合金电镀工艺流程为：机械整平→除油→水洗→活化（弱侵蚀）→中和→预镀→电镀。

一、机械整平

压铸件表面不能有严重的裂纹、气泡、疏松、划伤等缺陷，先将铸件毛刺、分模线、飞边等表面缺陷用布轮磨光、滚动磨光或振动磨光方法去除。磨光后抛光，进一步提高工件表面的光洁程度。锌合金铸件表面有一层厚度为0.05 mm~0.1 mm的致密层，因而在磨光和抛光时，不能把表面层全部抛去而露出疏松的底层。抛光时不得干磨，压力不宜大，滚筒转速不宜高，以免磨削量过大。抛光后的工件要尽快用有机溶剂或表面活性剂清洗或擦洗，除去残留的抛光膏和油污。

二、除油

(一) 碱性除油

锌合金化学活性较强,在强酸或强碱溶液中易腐蚀溶解,因而须采用弱碱性溶液除油,其工艺规范见表 5.3-1。

1. 电化学除油

锌合金的电化学除油溶液也是弱碱性的,尽量少用或不用氢氧化钠,一般采用阴极电解除油,除油时间不宜过长,锌合金压铸件电解除油工艺规范见表 5.3-1。除油后用冷水清洗干净。

表 5.3-1 锌合金碱液除油工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5
碳酸钠(Na_2CO_3)	15~30	15~30	10	15~30	30~40
磷酸钠(Na_2PO_4)	20~30	25~30	20	20~30	50~60
硅酸钠(Na_2SiO_3)			5		
氢氧化钠(NaOH)					1~2
洗衣粉	2~3			1~2	
温度($^{\circ}\text{C}$)	55~70	50~70	40~50	50~70	60~70
阴极电流密度(A/dm ²)		1~5	3~4	3~4	3~5
时间(min)	3~5	1~2	0.5~1	0.5~1	0.2~0.4

三、弱侵蚀

用弱侵蚀除去零件表面的氧化皮及零件沟纹内的残余碱液,弱侵蚀一般都使用氢氟酸溶液,溶液浓度和处理时间必须严格控制,否则镀层附着力不良,弱侵蚀工艺规范见表 5.3-2,侵蚀时间以零件析出气泡后再停留 2 s~3 s 为宜。

由于氰化钠分解会产生游离碱,要用亚硫酸氰钠、酒石酸或柠檬酸来中和,使 pH 为 9 左右。表 5.3-3 是预镀铜的工艺规范。规范 1 可采用冲击镀,电流密度 $1 \text{ A/dm}^2 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$,时间 $0.5 \text{ min} \sim 1 \text{ min}$ 。光亮黄铜镀液稳定,镀层光亮,与基体金属结合好,是理想的预镀液,可在其上镀镍铬镀层或镀酸性铜后再镀镍铬,也可直接加厚。工艺规范见表 5.3-3。

预镀铜厚度一般在 $1 \mu\text{m}$ 以上,太薄不足以阻止镀镍溶液对锌合金的侵蚀,不同镀层所要求的厚度见表 5.3-4。

表 5.3-3 锌合金压铸件预镀铜与黄铜工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
氰化亚铜(CuCN)	20~30	20~25	20~15	20~25
氰化钠(NaCN) (游离)	2~8	7~12	10~20	10~15
氰化锌 $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$				8~14
酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	20~15	10~15		
碳酸钠(Na_2CO_3)	20~40		10~65	
氢氧化钠(NaOH)			4~7	
氨水(NH_4OH)				$0.3 \text{ mL/L} \sim 1 \text{ mL/L}$
pH	9~9.5			9.5~10.5
温度($^{\circ}\text{C}$)	30~40	30~35	50~60	15~35
阴极电流密度(A/dm^2)	0.5~0.8	0.6	2.5	0.5~1.5
时间(min)	5~6			5~8

表 5.3-4 锌合金铸件预镀铜厚度

预镀后的镀层	中性镍	普通镍	酸性亮铜	焦磷酸盐、氰化光亮黄铜
预镀铜厚度(μm)	1~2	5	3~4	1~2

(二) 预镀镍

锌合金压铸件预镀镍的工艺规范见表 5.3-5。采用阴极移动搅拌,初始时用高电流密度($2 \text{ A/dm}^2 \sim 3 \text{ A/dm}^2$),冲击镀 $2 \text{ min} \sim 3 \text{ min}$,镀层厚 $5 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ 。

表 5.3 5 锌合金压铸件预镀镍工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
硫酸镍(NiSO ₄ · 7H ₂ O)	50~180	90~100	90~100	160~220
氯化钠(NaCl)	10~20	15~20	10~15	12~18
柠檬酸钠(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O)	70~200	200~220	110~130	220~260
硫酸镁(MgSO ₄ · 7H ₂ O)	10~20	50~60		25~35
硼酸(H ₃ BO ₃)			20~30	
pH	6.6~7.0	7.5~8	7.0~7.2	7~7.5
温度(°C)	38~40	35~45	50~60	40~50
阴极电流密度(A/dm ²)	0.8~1.0	1~2	1.0~1.5	1~2

为保证锌合金压铸件基体与镀层的可靠结合,还可以采用先预镀氰化铜,再预镀中性镍的预镀工艺。

六、电镀

锌合金铸件经过镀前表面处理和预镀处理后,可按一般镀铜工艺加厚镀层和镀光亮镍并套铬,也可以进行仿金电镀或电镀其他金属镀层。在进行防护装饰性多层电镀时,可以选用铜-镍-铬组合镀层,各层的厚度根据使用条件选择,如表 5.3-6。表 5.3-7 是锌合金压铸件电镀中的常见故障及排除方法。

表 5.3-6 锌合金压铸件镀铜-镍-铬厚度选择(μm)

使用条件 镀层	良好	中等	恶劣	较恶劣
铜	5	5	5	5
镍	光亮镍 10	光亮镍 15~20	暗或半光亮镍 30~40 多层镍 25~30	多层镍 30~40
铬	普通铬 0.13	普通铬 0.25 微裂纹铬 0.25 微孔铬 0.15	普通铬 0.25 微裂纹铬 0.25 微孔铬 0.25	普通铬 0.25 微裂纹铬 0.25 微孔铬 0.25

表 5.3-7 锌合金压铸件电镀常见故障及排除方法

故障现象	产生原因及解决方法
镀层起泡	① 研磨抛光过度,应控制研磨抛光量 ② 预镀铜 pH 过高,时间过长,调整溶液 pH 和适当缩短预镀时间 ③ 零件除油不净,加强除油
镀镍时结合力不牢	① 零件入槽时没有除尽氧化膜,加强活化处理 ② 未带电入槽或冲击电流密度太小,增大冲击电流密度 ③ 镀亮镍过程中有断电现象,断电后重镀需重新活化处理 ④ 前处理和预镀不良,加强前处理
镀亮镍时镀层产生黑点或条纹	① 镀亮镍前,底镀层厚度不够,加厚底镀层 ② 光亮镍镀液中有大量锌和铜杂质,对溶液进行小电流电解处理
镀层粗糙和镀铜时产生毛刺	① 镀液中杂质过多,过滤镀液 ② 预镀镍时镀层不全,引起铜的置换,合理悬挂阳极或增设辅助阳极 ③ 阳极过度腐蚀,需增加阳极面积
简单零件凹处镀不上	① 冲击电流密度或阳极电流密度太低,增大电流密度 ② 镀液 pH 太低,调整 pH 至工艺范围

第六章 特种电镀

第一节 复合电镀

一、复合电镀的特点

(一) 复合电镀的类型

复合电镀是通过电沉积的方法,将一种或数种不溶性的固体微粒,均匀地沉积到金属镀层中所形成的特殊镀层。复合镀层具有两相组织,一相是基质金属,通过还原反应而形成的均匀连续的镀层;另一相是不溶性的固体微粒,它们通常不连续地分散于基质金属中,是不连续相。基质金属和不溶性固体微粒间有明显的界限。表 6.1-1 是可用于复合镀的固体微粒。

复合电镀的类型,按照构成复合镀层的基质金属可分为镍基复合镀层、锌基复合镀层、铜基复合镀层等等;按照用途分为耐磨复合镀层、自润滑复合镀层、防护-装饰性复合镀层、电接触功能复合镀层等等。

表 6.1-1 复合镀固体微粒

用途	固体微粒
耐磨复合镀层	SiC、 Cr_3C_2 、 $\alpha-Al_2O_3$ 、ZrC、 TiO_2 、 B_4C 、多晶石墨、金刚石
减摩、自润滑复合镀层	MoS_2 、 WS_2 、 $BaSO_4$ 、 PbO 、 B_2F_6 、石墨、聚四氟乙烯、氟化石墨、滑石、铅、铜
电接触复合镀层	WC、BN、 La_2O_3 、石墨、 CoO_2 、SiC、 MoS_2
抗氧化复合镀层	Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2

表 6.1-2 镍基耐磨复合镀层

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6
氨基磺酸镍 [Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ · 4H ₂ O]	500		350			400
硫酸镍(NiSO ₄ · 7H ₂ O)		300		250	240	
氯化镍(NiCl ₂ · 6H ₂ O)	15	45	7.5	15	45	5
硼酸(H ₃ BO ₃)	17	40	30	10	40	30
糖精	3				2~3	
表面活性剂(ml/L)					0.3	1.0
微粒类型	SiC	SiC	Al ₂ O ₃	金刚石	BN	ZrO ₂
微粒尺寸(μm)	1~4.5	1~3	1.4~3.5	7~10	0.1~7	5
微粒含量	15~200	100	150	170	50	150
pH	4	3.5~4	3~3.5	4.4	1	4
温度(°C)	57~70	50	50	45	40~50	45
电流密度(A/dm ²)	20~30	5	3	10	5	3
镀层中微粒含量(w%)	2.5~4	2.5~4	7	20(Vol)		

表 6.1-3 电镀镍 磷基复合镀层

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
氨基磺酸镍[Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ · 4H ₂ O]	50		
硫酸镍(NiSO ₄ · 7H ₂ O)		250	250
氯化镍(NiCl ₂ · 6H ₂ O)	10	35	30
柠檬酸钠(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O)			10
硼酸(H ₃ BO ₃)	40	10	30
次磷酸钠(NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O)			18~20

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
亚磷酸(H_3PO_3)		20	
阳离子表面活性剂			适量
微粒类型	SiC	SiC	WC
微粒尺寸(μm)	5.5	5	2.5
微粒含量	100	100	75
pH	1.2~1.6	2.5	1.5~1.8
温度($^{\circ}C$)	50	60	61~63
电流密度(A/dm ²)	15	3	2
镀层中微粒含量(w%)	7	10.1	43.2

表 6.1-4 电镀铬基复合镀层

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
铬酐(CrO_3)	250	250	250	250
硫酸(H_2SO_4)	2.5	2.5	2.5	2.5
铬鞣			5	
Cr^{3+}	2~5			
稀土添加剂	1.0~1.5	1.0~1.5		
微粒类型	SiC	SiC	Al_2O_3	WC
微粒尺寸(μm)	0.5	2	7	5
微粒含量	300~400	400~500	50	30~40
温度($^{\circ}C$)	40~45	40	50	50
电流密度(A/dm ²)	15~25	20	45	50
镀层中微粒含量(w%)		1	0.1~0.3	3~4

表 6.1-5 其他类型的耐磨复合镀层

类 型	Co - Cr ₃ C ₂	(Fe - P) - Al ₂ O ₃	Co - Cr ₃ O ₃
溶液组成(g/L)	硫酸钴 130~170 氯化钠 15~20 硼酸 25~35 碳化铬 (2μm~4μm) 500	氯化铁 400 次磷酸二氢钠 1~2 抗氧化剂(V ²⁺) 1.0 添加剂 0.5 α-Al ₂ O ₃ (W ₇ ·W ₃₀) 30~80	硫酸钴 500 氯化钠 15 硼酸 35 Cr ₂ O ₃ (1μm~10μm) 20~250
pH	4.7	0.5~1.5	4.7
温度(°C)	50	30~40	50
电流密度(A/dm ²)	4	15~25	1~7

三、自润滑复合镀层

自润滑复合镀层的基质金属有 Ni 和 Cr 等,常用的固体润滑微粒有 MoS₂、聚四氟乙烯、石墨、氟化石墨(CF)_n 等。固体润滑微粒和金属共沉积的复合镀层,具有良好的干润滑特性,摩擦系数低,减摩性能好。表 6.1-6 和表 6.1-7 是自润滑复合镀层的工艺规范。

表 6.1-6 镍基自润滑复合镀层

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
氨基磺酸镍[N(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O]	322				
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)		310	250	250	240
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)	30	50	15	15	45
硼酸(H ₃ BO ₃)	34	40	40	40	30
亚磷酸(H ₃ PO ₃)					1~2
微粒类型	MoS ₂	MoS ₂	BN	(CF) _n	石墨
微粒尺寸(μm)	2~30	3	<0.5	<0.5	5~15 (片状)

续表

类型	溶液组成(g/L)	pH	温度(°C)	电流密度(A/dm ²)	
Ni - 密胺树脂荧光颜料	NiSO ₄ · 6H ₂ O	210	4.0	15	2~5
	NiCl ₂ · 7H ₂ O	50			
	H ₃ BO ₃	31			
	密胺树脂(3.5 μm~4.5 μm)	20~30			
Zn - Al	ZnSO ₄	80	1.8~5.2	35~45	15~30
	Zn(OH) ₂	50			
	Al(OH) ₃	15			
	H ₃ BO ₃	30			
	Al(250目)	30			
Zn - Al ₂ O ₃ Zn - SiO ₂	ZnCl ₂	55	5.5	25~30	2
	NH ₄ Cl	270			
	H ₂ C ₈ H ₅ O ₇	40~90			
	聚乙二醇(分子量>6000)	适量			
	硫脲	适量			
	促进剂	适量			
	Al ₂ O ₃ (1 μm~5 μm) 或 SiO ₂ (1 μm~3 μm)	20~100			

五、电接触功能复合镀层

电接触点用镀层要求有较高的导电性、耐磨性、耐蚀性及较低的接触电阻。所用的复合镀层有铜基、金基、银基等。铜基复合镀层主要用于对电性能要求不高的电接触点,通过提高镀层的硬度与耐磨性,或使镀层具有自润滑特性达到延长电接触使用寿命的目的。表 6.1-9 是铜基复合镀层的工艺规范。为提高镀层中固体微粒的含量,可加入共沉积促进剂,如碳酸铋(5 g/L),硫脲(0.02 g/L),丙烯基硫脲(0.1 g/L)等。

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
微粒含量	10~50	100	100	50	100	100
pH		2.2~4.7	2.2~4.7	2.2~4.7		
温度(°C)	10~35	室温	室温	室温	室温	室温
电流密度(A/dm ²)	0.5~2.5	0.25	0.25	0.25	1	1
镀层中微粒体积(%)	1~6	12.8	3.8	1	0.3~0.7 (%)	0.3 (%)

表 6.1-11 电镀金基复合镀层工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
金[以 KAu(CN) ₂ 形式加入]	10	5~7	15	10
柠檬酸铵[(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇]	100	2~3		100
柠檬酸(C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O)		100~120		
氢氧化钾(KOH)		4~6		
磷酸二氢钾(KH ₂ PO ₄)			100	
微粒类型	SiC	(CF) _n	Al ₂ O ₃	WC
微粒尺寸(μm)	<0.5	<0.5	0.6~1.5	0.5
微粒含量	0~5	30~50	10~50	1~8
pH	5.5~6.0	5.1~5.8		5.5~6.0
温度(°C)	50	30~40	10~50	30~50
电流密度(A/dm ²)	0.1~1.0	0.06~0.13	0.1~1	0.1~10
镀层中微粒体积(%)	0~8	8~12		

六、作为粘结底层的金属复合镀层

为提高金属和有机涂层的结合强度,常采用磷化或铬酸盐处理作为涂层底层,金属基和分子微粒构成的复合镀层也可以作为有机涂层的底层,以提高结合强度。表 6.1-12 是某些金属基高分子微粒复合镀层实例。

表 6.1-12 金属基高分子微粒复合镀层

类 型	溶液组成(g·L)	pH	温度(°C)	电流密度(A·dm ²)
Zn-酚醛树脂	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 150 NH ₄ Cl 15 H ₃ BO ₃ 30 非离子型或阳离子型表面活性剂 少量 酚醛树脂(2μm~3μm) 30	4.5~5.0	30	10~15
Zn-苯乙烯·丁二烯	ZnCl ₂ 120 NH ₄ Cl 180 苯乙烯·丁二烯共聚物 15 表面活性剂 少量	4.5~5.2	30	2
Cu-环氧树脂	CuSO ₄ ·5H ₂ O 100 H ₂ SO ₄ 50 环氧树脂乳浊液(微粒含量) 15		30	8

第二节 脉冲电镀

一、脉冲电镀的特点

脉冲电镀是在含有待镀金属离子的电解质溶液中,被镀工件为阴极,阳极是该种金属离子的金属或不溶性阳极,通一定波形的脉冲电流,使金属离子在阴极上脉冲式的沉积过程。

脉冲电镀所用的电流波形有矩形波、正弦半波、锯齿波和间隔锯齿波等,矩形波使用最多,图 6.2-1 是矩形脉冲电流的波形及主要参数。

脉冲电镀改善了分散能力和深镀能力,镀层晶粒度小,能获得致密、光亮和均匀的镀层,可以用比较薄的镀层代替较厚的直流电

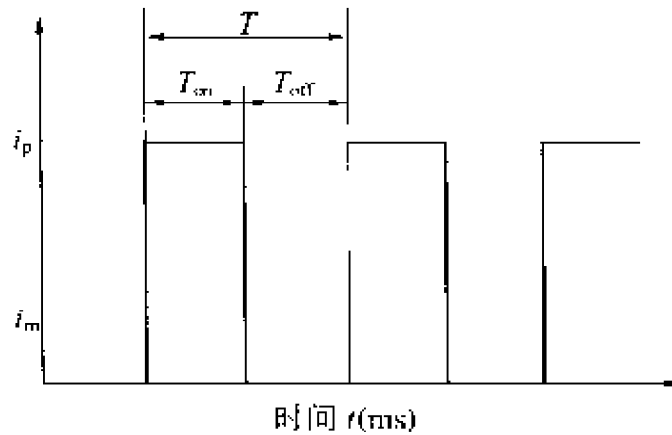


图 6.2-1 矩形脉冲电流波形示意图

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

镀镀层。节约了原材料,常用于镀贵金属。

脉冲电镀的主要工艺参数如下:

(1) 波形: 有矩形波、锯齿波、间隔锯齿波、正弦波、三角波等。

(2) 频率: 从几十到几千 Hz,常用的是几百 Hz。

(3) 通断比 r : 电流导通时间 T_{on} 与断开 T_{off} 的时间比。

(4) 平均电流密度: 脉冲电镀时导通时间 T_{on} (ms), 断开时间 T_{off} (ms), 峰值电流 i_p 和平均电流 i_m 以及通断比 r 的关系如下:

通断比

$$r = T_{on} / T_{off}$$

$$i_m = i_p \times r$$

$$i_p = \frac{i_m}{r}$$

$$f = \frac{1\,000}{T_{on} + T_{off}}$$

二、脉冲镀金和银

(一) 脉冲镀金

酸性脉冲镀金的工艺规范如表 6.2-1 所示。

表 6.2-1 酸性脉冲镀金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
金[以 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式加入]	10~20	20~35	6~8	10	5~10
柠檬酸钾($\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	110~130	100~120	120	20	
柠檬酸铵[$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$]					110~120
硫酸钾($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	20	18~22			
柠檬酸($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)			75	10	
酒石酸锑钾 [$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$]			0.3	10	0.1~0.3
pH	4~7	5.4~6.4	4.8~5.6	5.1	5.2~5.6
温度(°C)	45~65	65	20~40	60	40~45
波形	矩形波	矩形波	矩形波	矩形波	矩形波
频率(Hz)	1000	650	1000	50	1000
通断比	1:9	1:7	1:5~10	1:2~3	1:7~15
平均电流密度(A/dm ²)	0.1~0.5	0.35~0.45	0.1~0.4	0.75	0.1~0.4

亚硫酸盐脉冲镀金工艺规范如表 6.2-2 所示。

表 6.2-2 亚硫酸盐脉冲镀金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
金[以 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形式加入]	20	15~20	15~20
亚硫酸铵[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$]	250	190~120	150~180
柠檬酸钾($\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	100		80~100
酒石酸锑钾[$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$]		0.1~0.3	

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)			0.3~0.5
pH	9.0~9.5	8.5~9.0	8~9
温度(°C)	40~45	35~45	20~30
波形	矩形	矩形	矩形
频率(Hz)	1000	1000	500~1000
通断比	1:9	1:8~10	1:5~15
平均电流密度(A/dm ²)	0.5	0.3~0.5	0.2~0.6

(二) 脉冲镀银

氰化物脉冲镀银工艺规范如表 6.2-3 所示。

表 6.2-3 氰化物脉冲镀银工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3(滚镀)	4
氯化银(AgCl)	30~40	39	35~40	
氰化钾(KCN)	65~80	70	50~60	58.5
氰化银(AgCN)				40.2
碳酸钾(K_2CO_3)	30~40			14.4
温度(°C)	15~35	室温	室温	15~35
波形	矩形	矩形	矩形	矩形
频率(Hz)	500~1000	500	700~1000	600~700
通断比	1:4~9	1:9	1:5~10	1:14
平均电流密度(A/dm ²)	0.2~0.6	0.4	0.3~0.5	2.0

无氰化物脉冲镀银工艺规范如表 6.2-4 所示。

表 6.2-4 无氰化物脉冲镀银工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2
硝酸银(AgNO ₃)	10~50	35~45
烟酸(C ₆ H ₅ O ₂ N)	80~95	
氢氧化铵(mL/L)	55	
碳酸钾(K ₂ CO ₃)	70~80	
亚氨基二磺酸铵[NH(SO ₃) ₂ NH ₂]		100~200
硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₄]		100~120
pH	9.5~10(用氨水调)	8.0~8.8
温度(℃)	室温	室温
波形	矩形	矩形
频率(Hz)	500~1000	500
通断比	1:4~10	1:5
平均电流密度(A/dm ²)	0.2~0.5	0.3~0.5

(三) 脉冲镀铂和钯

脉冲镀铂和钯的工艺规范如表 6.2-5 所示。

表 6.2-5 脉冲镀铂和钯工艺规范

溶液组成与工艺条件	铂	钯	
		1	2
溶液组成(g/L)	铂[以 H ₂ Pt(NO ₂) ₂ SO ₄ 形式加入] 5~10	钯以 K ₂ PdCl ₄ 形式加入 5 亚硝酸钠 14 氯化钠 10 硼酸 25	氯化钯 0.9~7.4 磷酸氢二钠 100 磷酸氢二铵 20 安息酸 2.5
pH	1.2~2.0(用硫酸调节)	1.7	6~7
温度(℃)	50~60	50	50
波形	矩形	矩形	矩形
频率(Hz)	50~100	50~100	500
通断比	1:5~9	1:2~3	1:300~500
平均电流密度(A/dm ²)	0.5~	1	0.4

三、脉冲镀锌和镍

(一) 脉冲镀锌

脉冲镀锌工艺规范如表 6.2-6 所示。

表 6.2-6 脉冲镀锌工艺规范

溶液组成与工艺条件	无氰镀锌	氰化镀锌
溶液组成(g/L)	氯化锌 20 氧化锌 19~22 氯化铵 220~270 氨基乙酸 30~40 硫脲 1~1.5 聚乙烯醇 1~1.5	氧化锌 35~45 氰化钠 80~90 氢氧化钠 80~85
pH	5.8~6.2	
温度(°C)	10~35	10~35
频率(Hz)	1000	1000
通断比	1:19	1:10
平均电流密度(A/dm ²)	0.8~1.5	7

(二) 脉冲镀镍

脉冲镀镍工艺规范如表 6.2-7 所示。

表 6.2-7 脉冲镀镍工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	180~240	110~210	280	
硫酸镁(MgSO ₄ ·7H ₂ O)	20~30	30~50	60	
硫酸钠(Na ₂ SO ₄)		80~100	60	
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)				25~35
氨基磺酸镍[Ni(NH ₂ SO ₃) ₂]				300~400
硼酸(H ₂ BO ₃)	30~40	20~30	15	30~45

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
氯化钠(NaCl)	10~20	3~5	20	
十二烷基硫酸钠(C ₁₂ H ₂₅ ·SO ₄ Na)			0.02	
pH	5.4	5.0~5.5	4.0	3.5~4.5
温度(℃)	室温	室温	40	40~60
频率(Hz)	1000	1000	1500	1000
通断比	1:9	1:4	1:3	1:9
平均电流密度(A/dm ²)	0.7	1	0.7	10

(三) 脉冲镀铬

脉冲镀铬的工艺规范如表 6.2-8 所示。

表 6.2-8 脉冲镀铬的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
铬酐(CrO ₃)	250	250	60
硫酸(H ₂ SO ₄)	2.5	2.5	少许
氟硅酸钾(KSiF ₆)		2.0	
磷酸(H ₃ PO ₄)			50
温度(℃)	60	45~55	
频率(Hz)	300	300	15~25
通断比	1:5	1:2	1~2:5
平均电流密度(A/dm ²)	8~15	13	10~20

四、脉冲电镀合金

(一) 脉冲电镀镍合金

脉冲电镀镍合金工艺规范如表 6.2-9 所示。

表 6.2-9 脉冲电镀镍合金工艺规范

合金类型	镍-铁合金		镍-磷合金	镍-铬合金
	1	2		
溶液组成(g/L)	硫酸镍 180~220 氯化镍 25~30 硫酸亚铁 15~20 柠檬酸钠 20~30 糖精 3~5 十二烷基磺酸钠 0.1~0.3	硫酸镍 180~220 氯化钠 15~25 硫酸亚铁 15~30 柠檬酸钠 20~30 硼酸 35~45	硫酸镍 150 氯化镍 45 磷酸 50 亚磷酸 40	氯化镍 30~40 二氯化铬 100 甲酸 35 ml/L ~ 40 ml/L 溴化钠 15 氯化铵 50 硼酸 30~40 柠檬酸二氢钠 80 非离子型表面活性剂少量
pH	2.3	2.5~3.5	0.8	3.8
温度(°C)	室温	50~65	78	30~40
频率(Hz)	100	100~300	40~500	400
通断比	1:1	9:1	10:1	1:4
平均电流密度 (A·dm ²)	3.5~5	2.5~6	1.4	5~10

(二) 脉冲电镀铜合金

脉冲电镀铜合金工艺规范如表 6.2-10 所示。

表 6.2-10 脉冲电镀铜合金工艺规范

合金类型	铜-锌合金	铜-锡合金
溶液组成(g/L)	氰化亚铜 30 氰化锌 7 氰化钠 49 碳酸钠 4.7	铜(以 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形式加入) 10~18 锡(以 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形式加入) 8~18 焦磷酸钾 125~250
pH		10.5~11
温度(°C)	20~40	10
频率(Hz)	30~40	5
通断比	1:2	1:1
平均电流密度(A/dm ²)	0.32	

(三) 脉冲电镀锌镍、金镍、铬钼合金

脉冲电镀锌镍、金镍、铬钼合金工艺规范如表 6.2-11 所示。

表 6.2-11 脉冲电镀锌镍、金镍、铬钼合金工艺规范

合金类型	锌-镍合金	金-镍合金	铬-钼合金
溶液组成(g/L)	氯化锌 15 氯化镍 17~36 氯化铵 250 硼酸 20	金(以 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 形式加入) 10~20 硫酸镍 1~1.5 柠檬酸钾 100~120 柠檬酸 10~20	铬酐 260 钼酸铵 75 硫酸银 6 氟硅酸钡 20
pH	6.5~6.8	3.5~4.0	
温度(°C)	20~40	30	50~60
频率(Hz)	200	50	150~200
通断比	1:19	1:7~8	1:1
平均电流密度(A/dm ²)	1~2	1	46.5

续表

工序名称	目的
电净	电净即电化学除油。对任何基体金属均用同一种电净溶液,但所用电压和时间不同。电净时一般采用正接(工件接负极),氢脆敏感的钢种须采用反接(工件接正极),以防产生氢脆
活化	通过电化学作用彻底除去工件待镀表面的氧化膜和其他污物,使表面呈活化状态,使刷镀层能与基体牢固结合
过渡层	刷镀过渡层的目的是提高镀层与基体的结合力,防止镀层与基体间扩散,防止镀液对基体腐蚀,防止镀液与基体金属发生置换
工作镀层	满足工件表面所要求的力学、物理、化学或装饰性的表面最终镀层

二、刷镀预处理溶液

(一) 电净液

刷镀电净液的组成及工艺条件如表 6.3-2 所示。

表 6.3-2 刷镀电净液组成及工艺条件

溶液组成(g/L)	1	2	3	4
氢氧化钠(NaOH)	60	20~30	30~50	75
磷酸钠(Na_3PO_4)		40~60	150~170	
碳酸钠(Na_2CO_3)	40	20~25	35~45	
氯化钠(NaCl)		2~3	4~6	45
乙酸钠(CH_3COONa)			75	
润湿剂			1.5	
pH	>14	11~13	11~13	
工艺条件	钢铁件	10 V~20 V, 30 s~60 s		
	铜	8 V~12 V, 15 s~30 s		
	使用温度	室温~70℃		

(二) 活化液

常用活化液的组成与工艺规范如表 6.3-3 所示。

表 6.3-3 常用活化液的组成与工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5
硫酸 (H ₂ SO ₄ , 98%)	80~90			115~125	88
硫酸铵 [(NH ₄) ₂ SO ₄]	100~120			110~120	100
盐酸(HCl, 37%)		20~30			
氯化钠(NaCl)		130~140			
柠檬酸 (C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O)			90~110		
柠檬酸钠 (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O)			140~150		
氯化镍 (NiCl ₂ · 6H ₂ O)			2~4		
磷酸 (H ₃ PO ₄ , 85%)					5
氟硅酸 (H ₂ SiF ₆ , 30%)					5
pH	0.2~0.4	0.3	4	0.2	1
工作电压(V)	8~6	6~14	15~20	8~20	6~15
阴阳极相对运动速度 (m/min)	4~12	4~12	4~10	4~12	6~8
使用范围	正接用于 不锈钢、镍、 铬及合金的 活化。反接 用于铸铁和 高碳钢	反接, 用 于碳钢、低 合金钢、渗 碳淬火钢、 不锈钢、铸 铁、铝的活 化。对钢铁 腐蚀较快, 可用于去毛 刺或去除旧 镀层	反接, 用 于除去经 1 号和 2 号活 化液处理后 表面上残留 的石墨等 污物	反接, 用 于经其他活 化液活化后 仍难以刷镀 的工件的活 化, 还用于 去除金属毛 刺或去除旧 镀层	正接, 用 于铬或镍基 体及镀层的 活化

三、刷镀溶液

(一) 镍及其合金刷镀溶液

镍刷镀液的组成及工艺规范如表 6.3-4 所示。

表 6.3-4 镍刷镀液组成与工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	特殊镍	低应力镍	快速镍	致密快速镍	半光亮镍	光亮镍
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	390~400	360	250	224	300	200~220
盐酸(HCl, 37%) (ml/L)	20~22					
乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 37%) (ml/L)	60~70	30				70~80
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	11~20					
乙酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)		20				
氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%) (ml/L)			100	57		
柠檬酸铵 [(NH_4) ₂ $\cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$]			56	205		
乙酸铵 ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$)			23		20	
草酸铵 [(NH_4) ₂ $\cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$]			6.1			
硫酸钠(Na_2SO_4)					20	
十二烷基硫酸钠 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$)		0.01				
对氨基苯磺酸 ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)		0.1			氯化钠 20	
pH	~0.5	3~4	~7.5	~7.6	2~4	
工作电压(V)	10~18	10~16	8~11	6~18	4~10	5~10
阴阳极相对运动速度 (m/min)	5~10	6~10	6~12	10~18	10~14	5~10

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	特殊镍	低应力镍	快速镍	致密快速镍	半光亮镍	光亮镍
镀覆量(dmc · μm/L)	955~978	843	581	528	697	172~517
镀层硬度(HRC)	48	45	45	49	44	

镍合金刷镀液的组成及工艺规范如表 6.3-5 所示。

表 6.3 5 镍合金刷镀液组成与工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	镍铬	镍钨-1)	镍钴磷
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	136	393	191
钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	27	23	
乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 36%) (mL/L)	20	20	27
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	36		20
柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	36	42	
硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	20	6.5	
十二烷基硫酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$)	0.01	0.01	
硼酸(H_3BO_3) (mL/L)		31	20
甲酸(HCOOH) (mL/L)		35	
硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)		2	247
硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)		2	
氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)		3	
氟化钠(NaF)		3	
硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$			20
次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)			37
pH	~2	1.4~2.4	5~6
工作电压(V)	10~15	10~15	8~12
阴阳极相对运动速度(m/min)	4~20	1~20	12~24

(二) 铜刷镀液

高速铜刷镀液的组成与工艺规范如表 6.3-6 所示。

表 6.3-6 高速铜刷镀液组成与工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	1	5
甲基磺酸铜 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2]$	400~600				
硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$		130	150		315~335
硫酸铜 $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$		40		300	
硝酸铵 (NH_4NO_3)			30	30	10~15
尿素			20		
柠檬酸 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$				3	
乙醇 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (mL/L)			20	20	10~30
硫酸 (H_2SO_4)				30	
pH	~1.5	1.5~2.5	1.2~1.4	1.2~1.5	1.2~1.5
工作电压(V)	6~16	6~16	4~15	6~12	4~18
阴阳极相对运动速度(m/min)	10~15	10~15	10~40	6~18	10~40

碱性铜与高堆积铜刷镀液组成与工艺规范如表 6.3-7 所示。

表 6.3-7 碱性铜与高堆积铜刷镀液组成与工艺条件

溶液组成(g/L)与工艺条件	碱性铜-1	碱性铜-2	碱性铜-3	高堆积铜
硫酸铜 $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$	300	250	250	
甲基磺酸铜 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2]$				322
乙二醇 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2]$ (mL/L)	170	135	250	178
氨三乙酸 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3]$			150	
硝酸铵 (NH_4NO_3)	50		50	
硫酸钠 $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$	30		20	
氯化钠 (NaCl)				1
pH	7.5~8	9.2~9.8	7~8	8.5~9.5
工作电压(V)	6~15	8~14	6~15	8~14
阴阳极相对运动速度(m/min)	10~30	6~12	10~20	6~12

(三) 金刷镀液

金刷镀液的组成与工艺规范如表 6.3-8 所示。

表 6.3-8 金刷镀液组成与工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
氰化金钾 $[KAu(CN)_2^-]$	15~22	10~20	51~52
氰化钾(KCN)	15~22	20~30	
碳酸钾(K_2CO_3)	30~37	15~20	
磷酸二氢钾(KH_2PO_4)	15~22		10
柠檬酸铵 $[(NH_4)_2C_6H_5O_7]$			60
pH	8.5		~7
工作电压(V)	3~8	8~12	3~5
阴阳极相对运动速度(m/min)	4~19	4~8	6~10

(四) 其他金属刷镀液

其他金属刷镀液组成与工艺规范如表 6.3-9 所示。

表 6.3-9 其他金属刷镀液与工艺规范

镀层类型	铁	铬	钴	铜	锡
溶液组成(g/L)	硫酸亚铁 340 三氯化铝 65 乙酸钠 20 氯化钠 3~6	重铬酸铵126 草酸 411 草酸铵 124 氨水 .5 mL/L~ 35 mL/L 乙酸铵 10	硫酸钴 339 硫酸镍 14.5 甲酸 60 mL/L	硫酸铜 118 酒石酸 150 乙二醇 190 mL/L 甲酸 40 mL/L	硫酸锡 300 乙酸钠 35 氢氧化钠20 双氧水 3 mL/L
pH	1.8~2.0	~7.5	1.5~2.0	9~9.5	9~10
工作电压(V)	5~12	8~15	8~10	10~18	8~12
阴阳极相对运动速度(m/min)	10~25	1~2	10~14	10~20	15~25

四、镀层结构设计

刷镀层有单一镀层和多层复合镀层两种形式,正确设计镀层

续 表

镀液种类	安全厚度(mm)	镀液种类	安全厚度(mm)
快速铜	0.3	铬	0.025
碱铜	0.03	锌	0.13
高堆积铜	0.2	铜	0.25

五、钢的刷镀工艺

(一) 低碳钢与低合金钢刷镀工艺

低碳钢与低合金钢的刷镀工艺如表 6.3-12 所示。

表 6.3-12 低碳钢与低合金钢刷镀工艺

序号	工序名称	操作规范
1	表面修整	
2	电净	用 1 号电净液, 正接, 10 V~15 V, 5 s~15 s, 电净后工件表面润湿良好, 不排水珠
3	清洗	用自来水冲洗或漂洗, 去除残留的电净液
4	活化	以下任选一种: 1 号活化液, 正接或反接, 8 V~14 V, 4 m ² /min~12 m ² /min, 10 s~60 s 2 号活化液, 反接, 6 V~12 V, 4 m ² /min~12 m ² /min, 4 s~15 s 活化后表面呈银灰色
5	清洗	用自来水冲洗去除残留活化液, 若以特殊镍作底层可不必水冲
6	过渡层	特殊镍, 无电擦拭 3 s~5 s, 正接通电, 8 V~12 V, 6 m ² /min~12 m ² /min, 30 s~120 s, 过渡层厚 1 μm~2 μm。工作镀层为铜时也可用碱铜作为过渡层
7	清洗	用自来水冲洗去除残留活化液, 若工作层为快速镍, 镀完特殊镍后可不冲洗直接施镀
8	工作层	快速镍, 无电擦拭 3 s~5 s, 正接通电, 15 V, 12 m ² /min~15 m ² /min, 刷镀至所需厚度
9	镀后处理	用自来水彻底冲洗工件, 吹干, 涂防锈油

(二) 中碳钢、高碳钢及淬火钢的刷镀工艺

中碳钢、高碳钢及淬火钢的刷镀工艺如表 6.3-13 所示。

表 6.3-13 中碳钢、高碳钢及淬火钢的刷镀工艺

序号	工序名称	操作规范
1	表面修整	
2	电净	用 1 号电净液, 正接 10 V ~ 15 V, 4 m/min ~ 12 m/min, 10 s ~ 30 s
3	清洗	用自来水冲洗或漂洗, 去除残留电净液
4	一次活化	以下任选一种: 1 号活化液, 正接或反接, 8 V ~ 14 V, 4 m/min ~ 12 m/min, 10 s ~ 60 s 2 号活化液, 反接, 6 V ~ 12 V, 4 m/min ~ 12 m/min, 5 s ~ 15 s 活化后工件表面呈黑灰色
5	清洗	用自来水冲洗或漂洗
6	二次活化	3 号活化液, 反接, 15 V ~ 18 V, 4 m/min ~ 12 m/min, 10 s ~ 20 s, 表面呈银灰色
7	清洗	彻底冲洗或漂洗, 去除残留活化液
8	过渡层	特殊镍, 无电擦拭 3 s ~ 5 s, 正接通电, 8 V ~ 12 V, 10 m/min ~ 15 m/min, 30 s ~ 120 s
9	清洗	若工作层为快速镍, 可不冲洗, 否则一定要冲洗干净
10	工作层	快速镍, 无电擦拭 3 s ~ 5 s, 正接通电 15 V, 12 m/min ~ 15 m/min, 至所需厚度
11	镀后处理	彻底冲洗工件, 吹干, 涂防锈油

(三) 不锈钢、高合金钢、镍、铬及合金的刷镀工艺

不锈钢、高合金钢、镍、铬及合金的刷镀工艺如表 6.3-14 所示。

表 6.3-14 不锈钢、高合金钢、镍、铬及合金的刷镀工艺

序号	工序名称	操作规范
1	表面修整	
2	电净	正接, 10 V~20 V, 4 m/min~12 m/min, 20 s~60 s, 电净后对水润湿良好, 不挂水珠
3	清洗	用自来水冲洗去除残留电净液
4	一次活化	2号活化液, 反接, 6 V~12 V, 4 m/min~12 m/min, 5 s~20 s, 活化后呈淡灰色
5	清洗	冲洗或漂洗, 去除残留电净液
6	二次活化	1号活化液, 正接, 10 V~12 V, 4 m/min~12 m/min, 5 s~10 s, 活化后呈淡灰色
7	过渡层	特殊镍, 无电擦拭 10 s~20 s, 正接通电, 15 V, 12 m/min~15 m/min
8	清洗	若后续镀快速镍, 可不冲洗
9	工作层	快速镍, 无电擦拭 3 s~5 s, 正接通电, 15 V, 12 m/min~15 m/min, 至所需厚度
10	镀后处理	冲洗干净, 吹干或擦干, 涂防锈油

第七章 阳极氧化膜

第一节 铝及铝合金的阳极氧化

一、铝及铝合金阳极氧化工艺方法的类型及工艺流程

(一) 铝及铝合金阳极氧化工艺方法的分类

阳极氧化是铝及铝合金最常用的表面处理工艺方法,表 7.1-1 是铝及铝合金阳极氧化工艺方法的分类。用不同工艺方法制备的阳极氧化膜,在结构、性能以及外观上都有很大的差异,应根据产品具体的材质、用途、性能要求选择恰当的工艺方法。

表 7.1-1 铝及铝合金阳极氧化工艺方法的分类

分类方式	阳极氧化工艺方法的种类
按电解液	硫酸法、草酸法、铬酸法、磷酸法、混合酸法、碱性溶液法、非水性溶液法等
按氧化膜结构或性能	普通阳极氧化、硬质阳极氧化、瓷质阳极氧化、微弧陶瓷阳极氧化等
按用途	防护·装饰用、涂漆或电镀底层用、功能性阳极氧化等
按电源形式	直流法、交流法、交直流叠加法、脉冲法等

(二) 铝及铝合金阳极氧化的工艺流程

铝及铝合金阳极氧化的工艺流程如下:

铝工件→上挂具→除油→水洗→碱蚀→水洗→出光→水洗→阳极氧化→水洗→去离子水洗→染色或电解着色→水洗→去离子

水洗→封闭→水洗→下挂具

对于要求高光亮的铝制品,可采用如下的工艺流程:

铝工件→机械抛光→除油→水洗→中和→水洗→化学或电化学抛光→水洗→阳极氧化→水洗→去离子水洗→染色或电解着色→水洗→去离子水洗→封闭→水洗→机械光亮

以上是铝及铝合金阳极氧化的典型工艺流程,生产中可根据制品的具体要求以及所采用的阳极氧化工艺方法进行取舍和调整。

二、阳极氧化前的预处理

(一) 除油

铝及铝合金阳极氧化前的除油可采用溶剂除油、化学除油、电化学除油、超声清洗等多种方法。工厂实际生产中多数采用简单、方便的化学除油法。

(二) 碱蚀

铝及铝合金的碱蚀也称为蚀洗或碱洗处理,其目的主要是去除铝制品表面的自然氧化膜,使基体金属裸露出来,表面得以活化,否则难以制取合格的氧化膜。碱蚀处理同时也有很强的除油作用,可将铝制品表面的污物彻底清除干净。因此,当工件表面油污较少时,甚至可以不经除油而直接碱蚀,为此,有时也可于碱蚀溶液中添加适量的表面活性剂。表 7.1-2 是铝及铝合金碱蚀工艺规范。

表 7.1-2 铝及铝合金碱蚀工艺规范

溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)
NaOH 50~80 添加剂 适量	50~80	0.5~5

碱蚀溶液在使用过程中 Al^{3+} 会逐渐积累,当 Al^{3+} 溶存量超过

30 g/L 后会迅速生成氢氧化铝沉淀,并于槽壁、加热管等处附着结块,很难去除。因此常在碱蚀溶液中加入少量的络合添加剂,如葡萄糖酸钠、柠檬酸钠等,以抑制氢氧化铝沉淀的生成,或使生成的氢氧化铝沉淀疏松不结块,易于清除。

碱蚀还常被用来制取某些铝制品所需要的砂面,化学或电化学抛光后再进行碱蚀砂面处理,可得到柔和美丽的缎面装饰。因此碱蚀工艺不仅仅是一种表面活化方法,它同时还是一种获取特定表面装饰的重要预处理手段。当碱蚀处理用于砂面时,碱蚀溶液中保持较高的 Al^{3+} 溶存量对形成均匀的砂面是有利的,同时,为了加快砂面反应速度,还常在溶液中加入少量氟化物和硝酸等氧化物。

(三) 出光

出光也称为酸洗或中和,其目的是去除碱蚀后残留在铝制件表面的挂灰,同时也兼有中和制件表面残留碱液的作用,防止污染电解液。

常用的出光方法有硝酸法和硫酸法。对于硫酸阳极氧化工艺而言,采用硫酸法出光可以简化溶液管理,但是由于硫酸是非氧化性酸,去除黑色挂灰的能力相对较弱。铝型材生产厂采用硫酸出光法的较多,其他行业则更普遍地采用硝酸法出光。表 7.1-3 是铝及铝合金出光处理的工艺规范。

表 7.1-3 铝及铝合金出光处理工艺规范

溶液组成(mL/L)与工艺条件	1	2	3
硝酸(HNO_3)	300~500		500~700
硫酸(H_2SO_4)		100~200	
氢氟酸(HF)			300~500
温度($^{\circ}C$)	室温	室温	室温
时间(s)	60~120	60~120	5~20
适用范围	所有铝合金	LD31	含硅的铸铝合金

三、硫酸阳极氧化

(一) 工艺规范

硫酸阳极氧化工艺制取的氧化膜无色透明,有很强的化学吸附活性,易于染色,并且也有良好的耐磨性和抗蚀能力。硫酸阳极氧化工艺本身还具有溶液成分简单、稳定性好、操作维护容易、生产成本低等诸多优点,是工业生产中用得最多的铝及铝合金阳极氧化工艺方法。表 7.1-4 是铝及铝合金阳极氧化工艺规范。

表 7.1-4 铝及铝合金硫酸阳极氧化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	直流氧化	交流氧化
硫酸(H_2SO_4)	150~220	130~150
铝离子(Al^{3+})	<20	
温度($^{\circ}C$)	13~26	15~25
电压(V)	17~22	18~28
电流密度(A/dm^2)	0.8~2.5	1.5~2.5
氧化时间(min)	20~60	40~50
阴极材料	铅板或纯铝板	
阴阳极面积之比	1~1.5:1	
搅拌条件	压缩空气搅拌	

(二) 槽液配制

先在电解槽内加入 3/4 工作容积的去离子水或蒸馏水,然后在强力搅拌条件下缓慢加入所需的硫酸,最后加水至规定的体积,待槽液冷却至工艺规定的温度取样分析,试验合格后即可生产。

硫酸阳极氧化溶液对杂质比较敏感,最好采用高纯的试剂级硫酸,并用去离子水或蒸馏水配制。如果因条件所限,只能用工业硫酸来配制时,则硫酸溶液配制好后需加入 1 mL/L 双氧水进行处理。也可将配制好的工业硫酸溶液电解处理 24 h,并在电解过

程中将浮在液面上的泡沫和杂物除去,直到溶液呈现无色透明时才能投入生产。

浓硫酸遇水会放出大量热,操作时应缓慢、小心。

(三) 工艺条件及影响因素

1. 硫酸浓度

硫酸浓度越高,氧化膜的孔隙率也越高,则吸附性能好且膜层富有弹性。反之则吸附性能变坏,但抗蚀性和耐磨性提高。因此,当需要对制取的氧化膜进行染色或电解着色处理时,将硫酸浓度控制在 180 g/L~220 g/L 为最佳。而要制取硬而耐磨的氧化膜时,硫酸浓度以 150 g/L~180 g/L 为宜。

除硫酸浓度外,电解液中 Al^{3+} 的含量对氧化膜的性能也有一定的影响。电解液中保持一定的 Al^{3+} 浓度(0.5 g/L~5 g/L 为佳),有助于提高氧化膜的抗蚀性和耐磨性,因此新配槽液通常还加入适量(1 g/L~5 g/L)的硫酸铝。在槽液使用过程中应控制 Al^{3+} 含量在 10 g/L 以下, Al^{3+} 浓度一旦超过 10 g/L,氧化膜性能会急剧下降。

2. 温度

电解液温度变化对氧化膜的影响与硫酸浓度变化的影响相似。电解液温度升高,氧化膜的溶解速度加大,膜的生长速度减小,在高温下生成的氧化膜疏松多孔,电解着色后表面易出现粉霜。而当电解液温度低时,氧化膜硬度、耐磨性和生长速度都会增大,但染色性能变坏且膜层脆性增大。一般对于需染色或电解着色的氧化膜,温度控制在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 为最佳。

实际上为了制取高反光率的装饰性阳极氧化膜,电解液温度还可以降得更低,如在 $0 \sim 3^\circ\text{C}$ 制取的氧化膜,不但装饰性好,而且耐蚀性和耐磨性也好,不过此时要求温度的波动范围应在 $\pm 1^\circ\text{C}$,否则对性能影响较大。用上述工艺制取的装饰性硫酸阳极氧化膜在受力变形时易脆裂,因此对于易发生变形的铝工件,宜在 $8^\circ\text{C} \sim$

合金成分(牌号),还包括组织状态(热处理状态)和表面加工状态。

不同牌号的铝合金,经阳极氧化后在氧化膜的外观上存在很大的差异。铝的纯度越高,越能得到无色透明且光亮的装饰性氧化膜,反之,合金含量越高,氧化膜的透明度和光亮度越低,而且氧化膜的抗蚀能力越差。合金含量高的铝合金,特别是含铜和含硅量高的铝合金,阳极氧化会变得更加困难。

组织状态不均匀会导致某些部位不能形成氧化膜,或只能生成不均匀的阳极氧化膜。同样,不同的表面加工状态也会产生与组织状态不均匀时类似的现象,特别是经过机械抛光处理的工件,对阳极氧化影响很大,一是因为机械抛光的均匀性较差,二是经机械抛光的表面容易形成一层变质层。

铸造铝合金因其组织疏松、多孔、微观缺陷多、组织成分不均匀等诸多因素,阳极氧化时应特别仔细、小心,否则很容易烧损。

(四) 常见故障及消除方法

硫酸阳极氧化工艺常见故障、产生原因及消除方法如表 7.1-6 所示。

表 7.1-6 硫酸阳极氧化工艺常见故障、产生原因及其消除方法

故障现象	产生原因及消除方法
零件局部有电击烧伤	① 零件与阴极接触发生短路 ② 零件彼此间接触发生短路
零件与夹具接触处烧伤	① 夹具上氧化膜没有除尽,事先应仔细清除夹具上的膜层 ② 零件与夹具接触不良
氧化膜疏松、粉化、易脱落	① 槽液温度过高 ② 氧化时间过长 ③ 电流密度太大
零件表面带红色斑、整个表面或局部发红	① 导电杆与夹具之间接触不良,铜沉积在铝表面,改善接触 ② 导电不良,在氧化处理过程中导电间断或长时间不导电

续表

故障现象	产生原因及消除方法
氧化膜呈彩虹色	① 氧化时间过短 ② 电流密度过低 ③ 氧化膜太薄 ④ 导电不良
氧化膜发灰	① 铝材硅含量过高 ② 铝、镁、硅合金材料重新淬火后再氧化
氧化膜有泡沫状或网状花纹	① 零件经化学除油后, 遗漏出光工序即进行氧化, 使遗留 在零件上的水玻璃形成硅酸所致 ② 前处理时化学除油液未冲净
钣金零件氧化后 切断面有黑边	① 没有出光好就进行氧化 ② 出光后冷水槽放置时间过长 ③ 出光槽 HNO_3 含量太低或出光时间过短, 调整出光槽 HNO_3 含量 ④ 导电不良
氧化膜发暗不亮	① 零件在氧化槽中长时间没有通电, 缩短中间停留时间 ② 氧化过程中断电又通电, 经常检查电路运行情况
经重铬酸钾填充 后氧化膜色淡发白	① 溶液温度低, 填充时间短 ② SO_4^{2-} 含量过高, 检查和纠正 SO_4^{2-} 含量 ③ 氧化膜太薄, 增加氧化时间
铝件表面局部有 腐蚀	电解液 Cl^- 含量过高, 调整槽液
氧化膜有黑色斑 点或黑色条纹	① 电解液中有悬浮杂质, 清理过滤槽液 ② 零件上油未除净 ③ 电解液中含铜、铁太多 ④ 电解液没有洗净就封闭
无色阳极氧化零 件热水封闭后仍易 于沾上手指印, 水渍 以及氧化膜发白	① 封闭温度与时间不够 ② pH 不对 ③ 溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 太多, 更换封闭用水
氧化膜粗糙(指晶 粒太粗)	电流密度过大, 降低电流密度

四、草酸阳极氧化

(一) 工艺规范

草酸阳极氧化膜的耐蚀性和耐磨性比硫酸阳极氧化膜均有所提高,而且富有弹性,孔隙率小,绝缘性能好。就氧化膜本身而言,其装饰性优于硫酸阳极氧化膜。但是草酸阳极氧化工艺的生产成本高,一般是硫酸阳极氧化的3~5倍。由于草酸电解液的电阻较大,电能消耗大,阳极氧化过程中电解液升温快,需配备强制冷却装置。草酸阳极氧化电解液的稳定性也较差,不如硫酸阳极氧化。另外,草酸阳极氧化膜的色泽易随工艺条件的变化而变化,色差控制难度较大。因此,草酸阳极氧化工艺在应用方面受到一定的限制,多在特殊要求时使用,如制作电器绝缘保护层、日用品的表面装饰等。

通过改变工艺条件(如电源形式、电流密度、温度及电解液浓度等)可在不含铜的纯铝及合金铝制品表面直接得到银白色、淡黄色、黄褐色等装饰性膜层,氧化膜的色调随厚度增加而逐渐加深。草酸阳极氧化膜的着色性、耐热性、耐晒性也都很好。

铝及铝合金草酸阳极氧化的工艺配方及规范见表7.1-7。

表 7.1-7 铝及铝合金草酸阳极氧化的工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5
草酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)	50~70	30~50	40~50	80~85	30~40
铬酐(CrO_3)			1		
甲酸(CH_2O_2)				55~60	
温度($^{\circ}C$)	25~32	15~18	20~30	12~18	20~30
电流密度(A/dm^2)	1~2	2~2.5	1.5~4.5	1~4.5	直流 0.5~1 交流 1~2

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
电压(V)	40~60	100~120	10~60	10~30	直流 25~30 交流 80~120
时间(min)	30~40	90~150	30~40	12~25	20~60
电源形式	直流	直流	直流或交流	直流或交流	交直流叠加
适用范围	淡金黄色膜,用于表面装饰	电气绝缘	一般应用	淡黄色至黄棕色装饰性快速阳极氧化	日用品表面装饰

注:阳极材料可采用铅、铝或炭精棒。

(二) 槽液配制

先在电解槽内加入 4/5 工作容积的去离子水或蒸馏水,加热至 $70^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$,在搅拌条件下缓慢加入所需量的草酸,最后加去离子水或蒸馏水至规定体积。搅拌均匀并待溶液冷却后取样分析,经调试氧化合格后即可生产。

(三) 电解液的维护和调整

草酸在阴极上能被还原为羟基乙酸,而在阳极又能被氧化成二氧化碳,因此电解液的稳定性较差,需要定期检查分析,定期补充调整。也可按电量消耗进行估算:每 $1\text{ A} \cdot \text{h}$ 的通电量约消耗草酸 $0.13\text{ g} \sim 0.14\text{ g}$ 。另外,草酸还会与由工件溶入的 Al^{3+} 结合生成草酸铝而减小其有效含量,补加时也应计算在内。经验数据表明,每通电 $1\text{ A} \cdot \text{h}$,大约有 $0.08\text{ g} \sim 0.09\text{ g}$ 铝溶入电解液并与草酸结合生成草酸铝,可按铝溶解量的 5 倍补加草酸。

草酸电解液对 Al^{3+} 、 Cl^{-} 等杂质离子也比较敏感,要求电解液保持一定的纯净度,不允许杂质带人。其中 Al^{3+} 的最大允许含量为 2 g/L , Cl^{-} 的最大允许含量为 0.04 g/L 。为防止 Cl^{-} 超标,应注意配制和清洗用水的水质。杂质含量超标时需稀释或更换槽液。

(四) 操作注意事项

(1) 零件氧化时应在小电流密度下带电入槽,并在一定时间段内阶梯式逐步升高电压,以防止出现局部击穿烧蚀或氧化膜不均匀。

(2) 在制作电气绝缘用草酸阳极氧化膜时,槽电压不允许超过 120 V,在氧化后期最好保持在 110 V,并让电流密度自然下降,直到氧化结束。由于槽端电压高,操作时应更应小心,如果在氧化过程中出现电流密度自动上升的现象,往往是由于氧化膜已被局部击穿或烧蚀。

(3) 草酸阳极氧化时发热量较大,特别是制作电气绝缘用氧化膜时,要用纯净的压缩空气强烈地搅拌电解液,并用强制冷却方法维持电解液在恒定的温度。

(五) 常见故障及消除方法

草酸阳极氧化工艺常见故障、产生原因及消除方法如表 7.1-8 所示。

表 7.1-8 草酸阳极氧化工艺常见故障、产生原因及其消除方法

故障现象	产生原因及处理方法
氧化膜薄	① 草酸浓度低 ② 溶液温度低于 10℃ ③ 电压低于 110 V ④ 氧化时间不够
膜层疏松或易溶解	① 草酸浓度过高 ② 铝离子超过 3 g/L ③ 氯离子超过 0.2 g/L ④ 溶液温度高于 21℃
产生电腐蚀	① 接触不良 ② 电压升高太快 ③ 压缩空气开得太小 ④ 材料关系,降低电压,缩短氧化时间
膜层有腐蚀斑点	氯离子超过 0.2 g/L,更换电解液

五、铬酸阳极氧化

(一) 工艺规范

铬酸阳极氧化的工艺规范见表 7.1-9。铬酸阳极氧化膜很薄,通常只有 $2\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$,因此能保持零件原有的精度和表面粗糙度。膜层质软、弹性好,基本上不降低基体材料的疲劳强度。膜层外观呈不透明的灰白色或深灰色,孔隙率很低或几乎没有孔穴,故一般不需要封闭就可直接使用,耐腐蚀性能优于同样厚度未经封闭的硫酸阳极氧化膜。

铬酸阳极氧化膜与有机涂层的结合力良好,是油漆的良好底层,而且还广泛应用于橡胶粘物件与蜂窝结构的面板。由于铬酸阳极氧化电解液对铝的溶解能力比其他电解液要小,因此适用于加工要求尺寸允差小、表面粗糙度要求高的零部件,如飞机发动机的涡轮叶片等,以及一些铸件、铆接件和点焊件等,但不适用于含铜量大于 4% 的铝合金件。由于铬酸阳极氧化膜薄,耐腐蚀性好,还适用于制作室内装饰性制品。

铬酸阳极氧化成本高,电能消耗大,因此其应用受到较大的限制。

表 7.1-9 铝及铝合金铬酸阳极氧化工艺配方及工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4
铬酐(CrO_3)	50~60	30~35	50~55	95~100
pH	<0.8	0.65~0.8	<0.8	<0.8
温度($^{\circ}\text{C}$)	35 ± 2	10 ± 2	39 ± 2	37 ± 2
电流密度(A/dm^2)	1.5~2.5	0.2~0.6	0.3~0.7	0.3~0.5
电压(V)	40~50	-0	40	40
时间(min)	60	60	60	35

续 表

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4
阴极材料	铅板或石墨	铅板或石墨	铅板或石墨	铅板或石墨
电源形式	直流	直流	直流	直流
适用范围	通用型	尺寸允差小 或抛光的零件	机加 1 件、 钣金件	焊接件或作油 漆底层

(二) 槽液配制

先在电解槽内加入 4/5 工作容积的去离子水或蒸馏水,然后在搅拌条件下加入铬酐,待全部溶解后加去离子水或蒸馏水至规定容积,搅拌均匀并经取样分析,调试合格后即可生产。

(三) 有害杂质的影响及其排除方法

杂质对铬酸阳极氧化膜质量的影响及排除方法如表 7.1-10 所示。

表 7.1-10 杂质对铬酸阳极氧化膜质量的影响及其排除方法

杂质	来 源	最大允许 含量(g/L)	对氧化膜质量 的影响	排 除 方 法
SO_4^{2-}	配制槽液用 原材料带入	0.5	氧化膜变得 粗糙	添加 0.2 g/L~0.3 g/L 的 $BaCO_3$ 或 $Ba(OH)_2$ 沉淀 除去
Cl	配槽液及清 洗用水带入和 配槽用化工原 材料带入	0.2	氧化膜变得 粗糙	稀释或更换槽液
Cr^{3+}	在氧化过程 中, Cr^{6+} 被还 原成 Cr^{3+}		氧化膜失光变 暗,抗蚀能力 下降	用电解法使 Cr^{3+} 在阳极 被氧化成 Cr^{6+} 。阳极用铅 板,阴极用钢板,阳极电流密 度 $0.25 A \cdot dm^2$,阴极电流密 度 $10 A \cdot dm^2$

(四) 电解液的维护与调整

氧化过程中溶解于电解液中的 Al^{3+} 会生成铬酸铝 $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3$ 和碱式铬酸铝 $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$, 从而降低游离铬酸的含量, 使溶液的氧化能力降低。因此, 需对电解液进行定期取样分析, 适时添加铬酐。也可用测定溶液 pH 的方法来分析、调整溶液。pH 与溶液铬酸含量的对应关系见图 7.1-1。

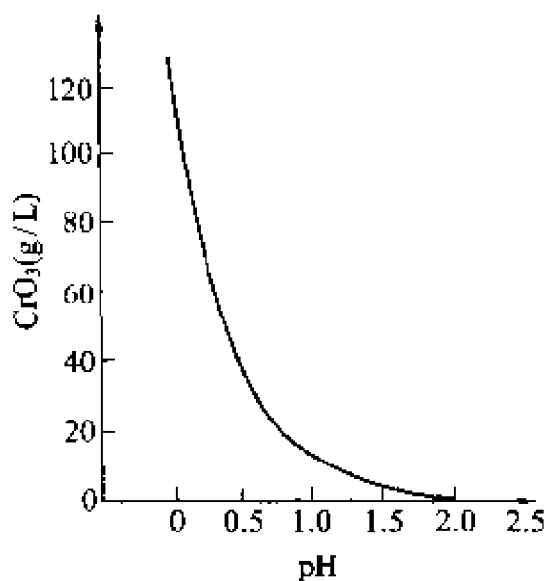


图 7.1-1 铬酸含量与 pH 的关系曲线图

在生产过程中, 由于不断地向电解液中添加铬酐, 结果使溶液中铬含量逐渐增高。在 3%~5% 的铬酸阳极氧化溶液中, 铬的总含量(换算成 CrO_3)超过 70 g/L 时, 氧化能力反而下降, 应稀释或更换槽液。

(五) 操作注意事项

(1) 在氧化开始阶段, 电压由 0 V 逐渐升至 25 V 并保持 15 min, 然后再逐步升至 40 V 并保持到氧化结束。在此期间为了保持恒定的电流密度需要适时地调整电压, 因此电压可以有一定的波动范围。

(2) 在生产过程中还应严格控制槽液的 pH 在规定的范围之内。

(六) 常见故障及其排除方法

铬酸阳极氧化常见故障、产生原因及排除方法如表 7.1-11 所示。

表 7.1-11 铬酸阳极氧化常见故障、产生原因及其排除方法

故障现象	产生原因及其排除方法
铝制品烧伤	① 零件与夹具接触不良 ② 零件与阴极相接触 ③ 零件之间相接触 ④ 氧化电压过高
零件腐蚀成较深的凹坑	① 电解液中 CrO ₃ 含量过低 ② 材料在冶炼中的缺陷及铝合金成分不均匀,热处理工艺不够完善等
氧化膜上有粉末	① 电解液温度过高 ② 电流密度太大
氧化膜薄且色泽发白	① 零件、夹具、导电杆之间接触不良 ② 氧化时间过短 ③ 电流密度太小
氧化膜发黑	① 原材料质量有问题 ② 零件上抛光膏未除净
氧化膜发红	① 表面准备工作不佳 ② 零件、夹具、导电杆接触不良
氧化膜腐蚀并表面呈现黄色斑点	① 电解液内铬酐含量过低 ② 铝材不纯 ③ 铝材中铜含量偏高

六、磷酸阳极氧化

铝及铝合金磷酸阳极氧化工艺规范见表 7.1-12。磷酸阳极氧化膜很薄,一般仅为 $3\mu\text{m}$,孔隙率小,但孔径较大,约有 $30\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$,因此有很好的粘附性,是油漆和电镀的良好底层,也用于铝合金粘结表面的预处理。另外,含铜量高的铝合金不宜进行铬酸阳极氧化,但在磷酸溶液中却能获得优异的阳极氧化膜层。

将磷酸阳极氧化用作铝及铝合金电镀前的预处理时,应注意以下两点:

(1) 电解液必须充分地冷却和搅拌。如果溶液温度超过40℃,镀层的结合力将明显地降低。

(2) 磷酸阳极氧化膜薄,电镀不能采用强酸性或强碱性溶液。一般在阳极氧化后,要经过彻底清洗,并在很稀的氢氟酸溶液(0.5 mL/L~1 mL/L)中活化、清洗后再进行电镀。氧化膜在电镀前不允许干燥,否则孔隙将被封闭,与镀层结合不牢。

表 7.1-12 铝及铝合金磷酸阳极氧化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
磷酸(H_3PO_4)	200	250~350	100~140
草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)	5		
十二烷基硫酸钠($NaC_{12}H_{25}SO_4$)	3.1		
温度(℃)	20~25	25	20~25
电流密度(A/dm ²)	2	1~2	
电压(V)	25	30~60	10~15
时间(min)	18~20	10	18~22
阴极材料	铅板	铅板	铅板
电源形式	直流	直流	直流
适用范围	电镀底层	电镀底层	粘结表面预处理

七、瓷质阳极氧化

(一) 工艺规范

铝及铝合金瓷质阳极氧化工艺规范见表 7.1-13。瓷质阳极氧化膜光滑、不透明,外观类似于瓷釉,因此也被称为仿釉阳极氧化。瓷质阳极氧化膜膜层致密,有较高的硬度和耐磨性,有良好的绝热性和电绝缘性,有一定韧性,机械加工时不会脆裂。膜层吸附能力良好,能染各种颜色,色泽美观,具有很好的装饰效果。瓷质

阳极氧化膜也需要封闭,耐蚀性比硫酸阳极氧化膜高。

瓷质阳极氧化工艺广泛应用于各种仪表、电子仪器、高精度零件、日用品、食品用具以及家用电器的表面防护和装饰。

瓷质阳极氧化的电解液主要有两类,一类是以钛、锆等稀有金属盐为基础的溶液,其中使用最广泛的是以草酸钛钾为基础的溶液。在这类电解液中制取的氧化膜硬度高、质量好,可保持零件的高精度和高光洁,但溶液本身成本高、使用周期短,主要用于精密仪器、仪表零件。另一类是以铬酐为基础的混合酸溶液,这类电解液具有成分简单、价廉,所得膜层弹性好等优点,但膜层的硬度较低,一般用于日用品的表面装饰。

表 7.1-13 铝及铝合金瓷质阳极氧化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
草酸钛钾 $[\text{TiO}(\text{KC}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	35~45		
柠檬酸 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$	1~1.5		
草酸 $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	2~5		5~12
硼酸 (H_3BO_3)		30~35	35~40
铬酐 (CrO_3)	8~10	1~3	5~7
温度(°C)	24~28	38~45	45~55
电流密度(A/dm ²)	开始 2~3 终止 0.6~1.2	开始 2~3 终止 0.1~0.6	0.5~1
电压(V)	90~110	40~80	25~40
时间(min)	30~40	40~60	40~50
阴极材料	碳棒或纯铝板	铅板、不锈钢板或纯铝板	铅板或不锈钢板
电源形式	直流	直流	直流
膜厚(μm)及颜色	10~16 灰白色	11~15 灰色	10~16 乳白色
适用范围	有耐磨要求的高精度零件	制作装饰表面	制作装饰表面

(二) 槽液配制

1. 草酸钛钾电解槽液配制

在电解槽内加入约 4/5 工作容积的去离子水或蒸馏水,加热至 $50^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$,先加入草酸钛钾,搅拌使其充分溶解,然后再加入硼酸和柠檬酸,并搅拌溶解完全,之后加入去离子水或蒸馏水至规定容积,最后用草酸调整溶液的 pH 至 $1.8\sim 2.0$ 。冷却至工艺规定温度范围后,经取样分析、调试合格后即可生产。

2. 混合酸电解液配制

先在电解槽内加入约 1/2 工作容积的去离子水或蒸馏水,再加入所需量的铬酐,搅拌使其溶解。将硼酸和草酸分别用 $70^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的热去离子水或蒸馏水溶解后倒入电解液,最后加去离子水或蒸馏水至规定容积,搅拌均匀,经取样分析,调试合格后即可生产。

(三) 操作注意事项

(1) 草酸钛钾工艺操作方法。氧化开始阶段,先以 $2\text{ A}/\text{dm}^2\sim 3\text{ A}/\text{dm}^2$ 的阳极电流密度在 $5\text{ min}\sim 10\text{ min}$ 内将电压调至 $90\text{ V}\sim 110\text{ V}$,然后保持电压稳定,让电流自然下降,经过一段时间电流密度便达到一个稳定值($0.6\text{ A}/\text{dm}^2\sim 1.2\text{ A}/\text{dm}^2$),直至氧化结束,断电取出零件。

(2) 铬酸硼酸工艺操作方法。氧化开始阶段,以 $2\text{ A}/\text{dm}^2\sim 3\text{ A}/\text{dm}^2$ 的阳极电流密度在 5 min 内将电压升至 $40\text{ V}\sim 80\text{ V}$ 。然后在 $40\text{ V}\sim 80\text{ V}$ 电压范围内,保持电流密度在 $0.1\text{ A}/\text{dm}^2\sim 0.6\text{ A}/\text{dm}^2$,直至氧化结束,断电取出零件。

(3) 氧化过程中溶液需经常搅拌。

(4) 电解液中 Al^{3+} 的最大允许含量为 $30\text{ g}/\text{L}$,Cl 的最大允许含量为 $0.04\text{ g}/\text{L}$,超过时需稀释或更换槽液。

八、硬质阳极氧化

(一) 工艺规范

铝及铝合金硬质阳极氧化工艺规范见表 7.1-14。铝及铝合金硬质阳极氧化工艺的主要特点是低温、高电流密度和强烈搅拌,以获取厚而致密的高硬度膜层。

铝及铝合金硬质阳极氧化膜层主要有以下特点:

(1) 氧化膜极限厚度可达 $250\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$,因此也称为厚膜阳极氧化。作为一般工业应用时,膜厚通常在 $20\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 。

(2) 氧化膜的硬度很高,耐磨性好,在铝合金上一般可达 $350\sim 600\ \text{HV}$,在纯铝上则更高。

(3) 耐蚀性能好,能经受数百小时的盐雾试验,厚膜甚至可达 $1\ 000\ \text{h}$ 以上。

(4) 氧化膜的熔点高达 $2\ 050^\circ\text{C}$,导热系数则低至 $67\ \text{kW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,耐蚀和隔热性能极佳。

(5) 氧化膜的电阻率大,绝缘性能好,击穿电压最高可达 $2\ 000\ \text{V}$ 。

(6) 硬质阳极氧化膜的缺点是会显著降低铝合金零件的疲劳性能。

制取铝合金硬质阳极氧化膜的电解液配方很多,大致可分为两类,一类是硫酸电解液,另一类是混合酸电解液。混合酸电解液又可分为以硫酸为主的混合酸电解液和以有机酸为主的混合酸电解液。在工业生产中,电源形式仍然以直流为主,另有部分工艺则采用了交直流叠加、交流或脉冲等方式。

表 7.1-14 铝及铝合金硬质阳极氧化工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5
硫酸(H ₂ SO ₄)	120~300	200	5~12		17~20
苹果酸(C ₄ H ₆ O ₅)			30~50		
磺基水杨酸(C ₇ H ₆ O ₆ · 2H ₂ O)			90~150		
草酸(C ₂ H ₂ O ₄ · 2H ₂ O)		20		40~50	
丙二酸(C ₃ H ₄ O ₄)				30~40	
硫酸锰(MnSO ₄ · 5H ₂ O)				3~4	
丙二醇		50			
总					10~15
乳酸					25~35
柠檬酸					35~45
温度(°C)	5~15	10~15	15~20(变形铝) 15~30(铸铝)	10~25	5~35
电流密度(A/dm ²)	1.5~3	2~2.5	5~6(变形铝) 5~10(铸铝)	2.5~3	1.5~2.5
电压(V)	0~120	0~27		0~100	0~120
时间(min)	30~120	30~50	30~100	60~100	30~80
阴极材料	铂板				
电源形式	直流				
搅拌条件	压缩空气强烈搅拌				

(二) 槽液配制

硫酸硬质阳极氧化槽液的配制方法与前述的硫酸阳极氧化槽液相同。

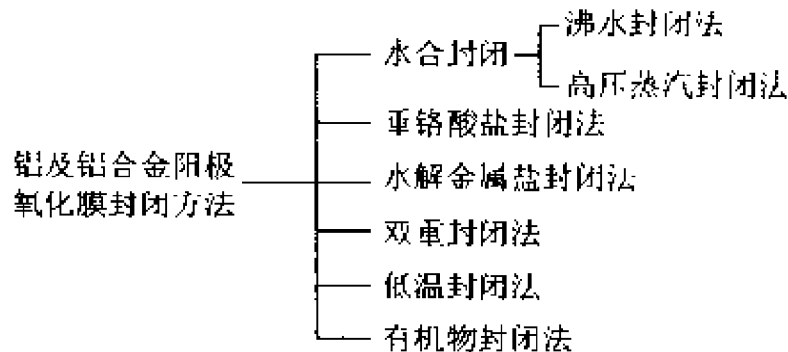
混合酸硬质阳极氧化槽液视工艺配方不同,一般需将配槽水加热至一定温度,在搅拌条件下依次加入各成分并充分溶解。

九、铝及铝合金阳极氧化膜的封闭

铝及铝合金阳极氧化膜是一种具有蜂窝状结构的多孔膜,其微孔数量达 $4\sim 77\times 10^9$ 个/ cm^2 ,比表面积非常高。因此使得氧化膜的表面具有极高的化学活性,空气中或者使用环境中的腐蚀介质或污染物极易被吸附到膜孔内,因此未经封闭处理的铝合金阳极氧化膜抗腐蚀和污染能力并不高,防护性能不佳。氧化膜的封闭实际上就是封闭氧化膜的微孔,降低其表面活性,因此也称为封孔处理。

(一) 封闭方法的分类

封闭方法的分类如下:



(二) 水合封闭

1. 封闭工艺规范

水合封闭的基本原理是使氧化膜中的无水氧化铝在有较高温度的热水或水蒸气中转变为一水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),其体积将增大约 33%,从而封闭膜孔。

水合封闭有高压蒸汽封闭和沸水封闭两种方法。高压蒸汽封闭的效果比沸水封闭好,主要反映在封闭速度快,封闭后的氧化膜耐蚀性好,而且封闭质量稳定,更重要的是在封闭染色氧化膜时不会出现流色现象,因此特别适合于染色氧化膜的封闭处理。高压蒸汽封闭的最大缺点是需要高压蒸汽设备,生产成本很高,且不能

的消耗,因此温度最好控制在 $95^{\circ}\text{C} \sim 98^{\circ}\text{C}$ 。当温度低于 90°C 时封闭速度将显著减缓,特别是低于 80°C 时,水化反应产物将不是一水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),而是三水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),后者很不稳定,致使氧化膜的抗蚀能力很差。

(3) 时间 封闭所需时间与膜厚有关,通常每 $1 \mu\text{m}$ 约需 $2 \text{ min} \sim 3 \text{ min}$,对于一般的阳极氧化膜总的封闭时间大约为 $20 \text{ min} \sim 30 \text{ min}$ 。当水质条件好时可取下限。

(4) pH pH 越高封闭速度越快,但过高的 pH 会引起膜层粉化,使表面出现粉霜。pH 一般控制在 $5.5 \sim 6.5$ 之间,最佳为 5.8 。可用醋酸或氨水调节 pH。

可在沸水封闭液中加入一些添加剂作为封闭助剂,如镍、钴等金属盐和重铬酸钾、水玻璃及三乙醇胺等,它们不仅可以提高封闭质量,而且还有抑制粉霜的作用。在使用封闭助剂时应特别小心,如果封闭助剂选择不当,或加入过量都会对封闭质量产生严重危害。

(三) 重铬酸盐封闭

重铬酸盐溶液封闭一般用于防护性阳极氧化膜,氧化膜经封闭后呈现黄色,其抗蚀性较高。该法不适用于装饰性或染色的氧化膜。封闭溶液的配方及工艺规范如下:

重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	$15 \text{ g/L} \sim 100 \text{ g/L}$ (蒸馏水或去离子水配制)
pH	$6 \sim 7.5$ (用碳酸钠或氢氧化钠调节)
温度	$90^{\circ}\text{C} \sim 98^{\circ}\text{C}$
时间	$5 \text{ min} \sim 30 \text{ min}$

封闭液中重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)的含量越高,封闭后的氧化膜耐蚀性越好。

经阳极氧化的铝制品在封闭处理前必须仔细漂洗,以免将残留在制品表面的酸液带入封闭槽,否则会对氧化膜的封闭质量和外观造成不利影响。

封闭液中的 SO_4^{2-} 超过 0.2 g/L 时,会使氧化膜的颜色变浅或发白,可加入适量的碳酸钙或氢氧化钙去除。另外,还应防止工件与槽体接触,否则会损坏氧化膜。

(四) 水解金属盐封闭

水解金属盐封闭过程除了 Al_2O_3 的水合反应外,主要是利用金属离子的水解反应,水解产物在膜孔内沉淀析出而填充在膜孔内,从而达到封闭氧化膜的目的。水解金属盐封闭不影响氧化膜的色泽,而且由于金属离子与有机染料分子之间会形成金属络合物,从而增加了染料的稳定性和耐晒度。因此,水解金属盐封闭特别适用于染色或着色的防护-装饰性氧化膜。

水解金属盐封闭的工艺规范见表 7.1-17。

表 7.1-17 水解金属盐封闭工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	4.2		
硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.7		
醋酸镍[$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]		5~5.8	
醋酸钴[$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]		1	0.1
醋酸钠($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	4.8		5.5
硼酸(H_3BO_3)	3.3	8	3.5
pH	4.5~5.5	5~6	4.5~5.5
温度($^{\circ}\text{C}$)	80~85	70~90	80~85
时间(min)	10~20	15~20	10~15

(五) 双重封闭

所谓双重封闭是指先用金属盐溶液预封,然后再用热水或重铬酸钾溶液封闭。这种封闭方式可大大提高氧化膜的耐蚀性能。它不仅适用于透明的阳极氧化膜,而且也适用于染色或着色的氧化膜。其工艺规范如下:

第一步：金属盐溶液预封闭

醋酸镍(g/L)	1.9~2.5
分散剂(g/L)	1.9~2.5
pH	7.0~8.0
温度(°C)	70~74
时间(s)	15~90

第二步：热水封闭

水	去离子水或蒸馏水
pH	5.5~5.9
温度(°C)	≥98
时间(min)	10~15

或重铬酸钾溶液封闭

重铬酸钾(g/L)	0.1~0.5
pH	5.5~7.0
温度(°C)	≥98
时间(min)	5~12

(六) 低温封闭

低温封闭法又称为常温封闭或冷封闭,是近年来铝型材行业使用最普遍的封闭生产方法。低温封闭大多采用 Ni-F 溶液体系,其反应机理很复杂,但与水解金属盐溶液封闭也有某些类似之处,存在 Al_2O_3 的水合反应和 $Ni(OH)_2$ 沉淀析出的双重作用,只是由于 F⁻ 的存在使封闭反应过程可在低温下实现。

低温封闭溶液基本配方及工艺规范如下:

Ni ²⁺ (g/L)	1.0~1.8
F ⁻ (g/L)	0.3~0.8
pH	5.5~6.5
温度(°C)	25~35
时间	1 min/μm

为了消除由于镍的沉积而带来的氧化膜偏绿,通常还加入约 0.1 g/L 的 Co^{2+} 加以改善。低温封闭溶液除上述基本组成外,还常加入少量的表面活性剂、pH 缓蚀剂、铝离子络合剂以及粉霜抑制剂等助剂来进一步提高封闭质量。

需注意的是,低温封闭溶液在长期使用过程中 Ni^{2+} 和 F^- 的消耗速度不一致,因此在生产过程中除定期检测 Ni^{2+} 含量外,还应定期检测游离 F^- 的含量,始终控制其浓度在工艺规定的范围内。

低温封闭溶液对 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 比较敏感,当 $\text{SO}_4^{2-} \geq 5 \text{ g/L}$, $\text{NH}_4^+ \geq 4 \text{ g/L}$ 时会影响封闭质量,此时应稀释溶液以消除其影响,或全部更换槽液。

溶液的 pH 可用醋酸或氨水(或氢氧化钠稀溶液)调节。封闭后用 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 的热水漂洗或经漂洗后用热风吹干可起到强化封闭、加快干燥和防水迹的作用。

(七) 有机物封闭

早期曾采用熔融蜡、干性油、树脂等对铝阳极氧化膜进行封闭处理,它们只是一种简单的物理封闭,效果并不理想。近年来有机物封闭主要是指有机涂层封闭,典型的方法有静电涂漆、电泳涂漆及其他涂漆方法。有机涂层封闭方法在铝型材行业应用已十分普遍,其目的是大幅度提高铝材的防腐蚀性能和外观装饰性,同时,阳极氧化膜又是有机涂层的理想基底层。

十、挂具或夹具

铝合金阳极氧化的挂具材料一般选用铝或钛。虽然其设计原则与电镀挂具有许多共同之处,但铝合金阳极氧化的挂具或夹具设计实际上要严格和困难得多,主要有以下一些特点:

(1) 由于铝合金阳极氧化膜的电阻很大,基本上可视为是不导电的,因此在要求夹具与制品接触面积尽量小的同时,必须夹持

牢固,在压缩空气搅拌电解液使得挂具及工件剧烈摆动时也不致松动,而且还要求挂具装拆要方便。这是铝合金阳极氧化挂具或夹具设计的最大难点,应针对不同形状工件采取不同的对策,因此对操作人员的要求较高,需要长期的经验积累。

(2) 铝制挂具比钛制挂具导电性好,但每次使用前必须进行退膜处理,损耗较大。而钛制挂具使用较铝制挂具方便、寿命长,适合于批量生产。但需要注意的是,钛制挂具不适用于需染色或电解着色的铝制品,这类制品如果采用钛制挂具进行氧化,将出现染色或着色不均匀的现象,特别是电接触点附近上色比较困难。根据以上情况,有时可考虑采用钛铝组合挂具。

(3) 电接触点部位不会被阳极氧化,无氧化膜生成,因此在设计夹具时应将电接触点放在不重要的部位甚至内表面,以免影响使用功能或外观。

第二节 其他金属的阳极氧化

一、铜及铜合金的阳极氧化

(一) 工艺特点

铜及铜合金在氢氧化钠溶液中阳极氧化处理可得到以氧化铜为主的黑色氧化膜。膜层很薄,几乎不影响工件原来的尺寸精度,其抗蚀性能一般,只适宜在良好环境条件下工作或仪器、仪表内部零件的防护与装饰。若经浸油或涂透明清漆处理,防护性能可进一步提高。该工艺方法广泛地应用于光学仪器、仪表、电子元件、日用五金和工艺品的表面防护与装饰。铜及铜合金的阳极氧化的工艺规范如下:

氢氧化钠(NaOH) (g/L)	100~250
------------------	---------

温度(°C)	80~90
电流密度(A/dm ²)	0.5~1.5
时间(min)	20~30
阴极材料	不锈钢板
阴阳极面积比	5~8:1

(二) 操作方法与工艺维护

1. 槽液配制

在电解槽内加入 1/2 工作容积的水, 然后加入计算量的氢氧化钠, 搅拌至完全溶解后加水至规定容积。用铜阳极在正常氧化工艺条件下通电处理至溶液为浅蓝色即可投入正常生产。

2. 操作方法

(1) 零件下槽需先预热 1 min~2 min, 再在低电流密度 (0.3 A/dm²~0.5 A/dm²) 下氧化处理 3 min~5 min, 最后将电流密度升至工艺规定范围氧化处理至规定时间。零件在氧化过程中每隔 5 min~10 min 抖动一次, 以保证氧化均匀。

(2) 氧化温度宜控制在允许范围的上限。在较高的温度下操作, 不仅可以扩大电流密度的允许范围, 而且更能保证氧化膜的质量。但是铜合金或青铜合金的阳极氧化处理最好在稍低的温度下进行, 或在阳极氧化处理前先镀 3 μm~5 μm 的铜镀层, 以获得均匀的黑色氧化膜。

(3) 氧化时间视电解情况而定, 当阳极开始大量析出氧气和槽端电压急剧升高时即可结束氧化。工件应带电出槽, 出槽后的工件应彻底清洗干净。

3. 工艺维护与管理

(1) 为获得深黑色的氧化膜, 可在阳极氧化溶液中加入 0.1 g/L~0.3 g/L 的钼酸钠或钼酸铵。

(2) 生产过程中最好将氢氧化钠的浓度控制在 150 g/L~200 g/L 范围内。较高的氢氧化钠含量能够生成较厚的膜, 但需要

较长的氧化时间,过高的浓度则生成粗糙而疏松的膜。而当氢氧化钠浓度偏低时,则膜层变薄,且电流密度允许的范围变窄。更重要的是,低浓度电解液将使工件表面因电流分布不均而导致氧化膜厚度和颜色不均匀。

(3) 在氧化过程中,阴极上会产生海绵状铜的沉积物,必须定期取出清洗。

二、镁合金的阳极氧化

(一) 工艺规范

镁合金的比重小、比强度大,是重要的航空、航天结构材料,近年来在汽车工业、电子工业中的应用也正在快速增长。镁合金的化学活性很强,在几乎所有的金属材料中是最容易遭受腐蚀的材料之一,因此镁合金必须经过防护处理才能使用。

阳极氧化是镁合金防护处理的重要方法之一,可在镁合金表面形成 $10\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 厚的氧化膜,硬度与铝上的阳极氧化膜相当。镁合金阳极氧化膜质脆而多孔,经封闭处理后可单独作为防护-装饰性膜层使用,但更多地是作为涂漆的良好底层,经阳极氧化后再涂漆可使镁合金的防护性能大大提高。

镁合金阳极氧化分酸性溶液阳极氧化和碱性溶液阳极氧化,在两类电解液中得到的阳极氧化膜,虽其组成差异较大,但结构和性能相近。镁合金阳极氧化的工艺规范见表 7.2-1。

表 7.2-1 镁合金阳极氧化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	酸性电解液	碱性电解液	
		1	2
氟化氢铵 (NH_4HF_2)	200~250		
铬酐(CrO_3)	35~45		
氢氧化钠 (NaOH)	8~12		
磷酸(H_3PO_4 , 85%)	55~65(mL/L)		

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	酸性电解液	碱性电解液	
		1	2
锰酸铝钾		20~50	
磷酸三钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)		40~60	
氟化钾(KF)		80~120	
氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)		40~60	
氢氧化钾(KOH)		140~180	
氢氧化钠(NaOH)			140~160
水玻璃			15~18(ml/L)
酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)			3~5
温度($^{\circ}\text{C}$)	70~80	<40	60~80
电流密度(A/dm^2)	1~3	1~5	0.5~1
最终电压(V)	50~95	30~85	4~6
时间(min)	15~30	15~60	20~30
电源	交流电	交流电	直流电
膜厚(μm)	10~40	20~50	7~15
膜层特点	薄膜为稻黄色;厚膜为深绿色;厚膜粗糙多孔	薄膜为浅绿色;厚膜为深棕色至棕黑色;膜层粗糙多孔,耐磨性较好	膜层为灰色或绿色,取决于镁合金牌号;适用于镁铸件的防护处理

(二) 工艺操作

1. 溶液配制

(1) 酸性电解液的配制方法如下:

先在电解槽内加入 1/3 工作容积的水,然后加入所需量的氟化氢铵,搅拌溶解完全,再加入磷酸搅拌均匀,最后将铬酐和氢氧化钠分别溶解后加入槽内。加水至规定体积,搅拌均匀,氧化合格后即可生产。

(2) 1号碱性电解液的配制方法如下:

首先需要制备锰酸铝钾。按下列配比将原料充分混合：

高锰酸钾(KMnO ₄)	60%
氢氧化钾(KOH)	37%
氢氧化铝[Al(OH) ₃]	3%

氢氧化铝为可溶性的或干凝胶。

将经充分混合的上述混合物放入不锈钢容器或瓷坩埚内，在245℃下加热烘焙3 h即得到锰酸铝钾。

在电解槽内加入适量水，再加入适量的氢氧化钾搅拌溶解，使之成为5%浓度的氢氧化钾溶液。加入所需量的锰酸铝钾，充分搅拌溶解。将两倍于氢氧化铝用量的氢氧化钾溶于适量的水中（浓度不要过稀），然后将所需量的氢氧化铝加入该溶液中，加热至65℃~90℃，使之完全溶解后加入电解槽。最后将余量的氢氧化钾、所需量的氟化钾和磷酸三钠分别加入电解槽并搅拌溶解。溶液经过过滤后加水至规定体积。

(3) 2号碱性电解液的配制方法如下：

在电解槽内加入1/2~2/3的水，分批加入所需量的氢氧化钠，并充分搅拌使之溶解，然后分别加入酚和水玻璃，再加水至规定体积，搅拌均匀即可。

2. 操作方法

镁合金阳极氧化工艺的操作方法与铝及铝合金阳极氧化工艺的操作方法相同，采用不断升高电压的方式来保持电流密度的恒定，直至规定的氧化时间，断电后取出工件。需注意的是镁合金阳极氧化的电压对膜层的生成、厚度和氧化膜的外观影响很大。对于不同牌号的镁合金应取不同的最终电压，以获取所需要的阳极氧化膜。

(三) 镁合金阳极氧化膜的封闭

镁合金阳极氧化处理后如果不涂漆，而是直接作为防护-装饰层使用，就必须进行封闭处理。

(1) 酸性电解液阳极氧化膜的封闭:

水玻璃(g/L)	529
温度(°C)	98~100
时间(min)	15

(2) 碱性电解液阳极氧化膜的封闭:

氟化氢铵(NH ₄ HF)(g/L)	100
重铬酸钠(Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O)(g/L)	20
温度	室温
时间(min)	1~2

三、锌和镉的阳极氧化

锌和镉的阳极氧化工艺规范如表 7.2-2 所示。

表 7.2-2 锌和镉的阳极氧化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
氢氧化钠(NaOH)	20			25
重铬酸钾(K ₂ Cr ₂ O ₇)		60	150~250	
硼酸(H ₃ BO ₃)			20~40	
硫酸(H ₂ SO ₄)(mL/L)			4~7	
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)				50
温度(°C)	40~45	15~20	15~30	15~25
电流密度(A/dm ²)	6~12	5	0.1~0.2	5
时间(min)	7~8	10		1~2
阴 极	铅板			
阴阳极面积比	2:1			
膜层颜色	黑色		绿色	白色
适用范围	锌及锌合金	锌及锌合金	钢上的镀锌层	镉

四、钢的阳极氧化

钢的阳极氧化工艺规范如下：

氢氧化钠(NaOH)	40%(重量比)
温度(°C)	122(沸腾)
电流密度(A/dm ²)	5~10
时间(min)	10~30
阴极	钢板

工件在进入阳极氧化槽前，需经除油、酸洗处理，然后在40°C~45°C和5 A/dm²条件下，于5%重铬酸钾溶液里进行阳极处理，并彻底清洗后方可进行阳极氧化成膜。

钢在氢氧化钠溶液里阳极氧化得到的是黑色氧化膜。较高的电流密度和较长的处理时间有利于形成厚而孔隙少的膜层。而在过高的电流密度和温度下，则生成疏松多孔的膜层。工件如果预先经过抛光，可以降低膜层的孔隙率。

第八章 化学转化膜

第一节 钢铁化学氧化

一、工艺特点

钢铁件的氧化处理,是将钢铁件浸入氧化溶液中,保持一定时间,在工件表面形成以磁性氧化物 Fe_3O_4 为主要成分的氧化膜,再经皂化、填充或密封处理,可提高零件的抗蚀性与润滑性。钢铁零件的化学氧化处理又称为发蓝。

氧化处理后膜层厚度在 $0.5\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$,对零件尺寸和精度无显著影响。钢铁件氧化处理广泛用于机械零件、精密仪表、汽缸、弹簧、兵器和日用品的一般防护和装饰。具有成本低、工效高、不影响尺寸精度、无氢脆缺陷等特点,但在使用中应定期擦油。

氧化膜的色泽取决于工件表面的状态、材料的合金成分以及氧化处理时的操作条件,一般呈蓝黑色或深黑色。含碳量较高的钢铁件氧化膜呈灰褐色或黑褐色。

钢铁化学氧化处理方法有高温碱性化学氧化法、高温酸性氧化法和常温氧化法等。

二、碱性化学氧化

(一) 碱性化学氧化溶液成分与工艺条件

碱性化学氧化溶液成分与工艺条件如表 8.1-1 所示。

表 8.1-1 碱性化学氧化溶液成分与工艺条件

溶液组成(g/L) 与工艺条件	6							7	
	1	2	3	4	5	第1槽	第2槽		
氢氧化钠(NaOH)	600~700	600~700	600~700	600~700	580~650	500~600	700~800	550~650	600~700
亚硝酸钠(NaNO ₂)	150~250	180~220	55~65	200~250	150~250	100~150	150~200		
硝酸钠(NaNO ₃)		50~70						130~150	150~200
磷酸三钠(Na ₃ PO ₄)			20~30						
重铬酸钾(K ₂ Cr ₂ O ₇)				25~35					
重铬酸钠(Na ₂ Cr ₂ O ₇)					50~70				
温度(°C)	135~145	140~150	130~137	130~135	120~125	135~140	140~150	135~145	140~150
时间(min)	15~20	30~60	60~90	10~20	10~30	10~20	45~60	15~20	20~30
备注	通用氧化液		溶液中铁含量增多时,磷酸三钠可起有益作用,有利于提高氧化膜性能	氧化速度较快,膜致密,光亮性稍差					双槽氧化可获得较高耐磨性和无红色挂灰的氧化膜。第1槽氧化取出后,不经清洗直接进入第2槽,膜厚为1.5 μm~2.5 μm

(二) 溶液配制

在氧化槽内加 2/3 配制体积的水,将需要量的氢氧化钠砸成碎块在搅拌下慢慢加入槽内,氢氧化钠溶解是剧烈的放热反应,要防止溅出。待氢氧化钠溶解后,在搅拌条件下加入亚硝酸钠,全部溶解后,加水至配制体积。新配制的溶液要进行铁屑处理或加入 20% (体积分数) 以下的旧溶液,使溶液中含有一定量的铁,否则对氧化膜的附着力和均匀性将产生不良影响。铁屑处理可用除过锈的铁板放入沸腾的溶液中,使溶液中的铁离子达到一定的含量,铁离子一般控制在 $0.5 \text{ g/L} \sim 2 \text{ g/L}$ 。

(三) 溶液成分和操作规范的影响

1. 氢氧化钠

溶液中氢氧化钠含量影响氧化速度。氢氧化钠含量较高时,氧化膜较厚,但膜层疏松多孔,易出现红色挂灰;如果氢氧化钠浓度超过 1100 g/L ,氧化膜就不能生成;氢氧化钠浓度太低,则氧化膜薄且表面发花,防护性能较差。一般高碳钢氧化速度快,可采用较低的氢氧化钠含量;低碳钢或合金钢氧化速度慢,应采用较高的氢氧化钠含量。

2. 亚硝酸钠

亚硝酸钠是氧化剂。提高其含量将使氧化速度加快,膜层致密、牢固,含量较低则氧化膜厚而疏松。

3. 温度

碱性化学氧化必须在沸腾下进行,溶液沸点随氢氧化钠浓度的增加而升高,操作温度高,氧化速度加快,膜层致密且薄。温度过高,氧化速度减慢,氧化膜溶解度增加,膜层疏松。一般工件进槽温度取下限,而出槽温度取上限。

4. 钢铁含碳量

含碳量影响氧化速度,表 8.1-2 是氧化温度、时间与零件含碳量的关系。

续 表

序号	工序名称	溶液成分	工艺规范
5	酸洗	工业盐酸 50%~100% 乌洛托品 0.5% (或尿素, 0.05%)	锈除净时应立即取出
6	冷水洗		
7	化学氧化		
8	回收槽浸洗		
9	流动冷水洗		
10	热水洗		
11	填充处理	① 30 g/L~50 g/L 肥皂液 ② 铬酐 2 g/L 磷酸 1 g/L	80℃~90℃, 3 min~5 min 60℃~70℃, 0.5 min~1 min
12	热水清洗		70℃~100℃
13	干燥		热风吹干或室温干燥
14	浸油	凡士林、机油、防锈油	105℃~120℃, 3 min~5 min

三、常温氧化

(一) 常温氧化工艺规范

常温氧化与碱性氧化相比,具有效率高、能耗小、成本低、污染少和劳动条件好等优点,缺点是槽液寿命短、不太稳定、膜层附着力量稍差。表 8.1-5 是常温氧化工艺规范,目前有多种常温发黑剂供选用。常温发黑剂通常为弱酸性液体,无毒、无异味、不燃、不爆。

表 8.1 5 常温氧化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	10		2~4
硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)		50~70	
亚硒酸(H_2SeO_3)	10		3~5
硝酸(HNO_3)	2 mg/L~4 mg/L	7~10	3~5
二氧化硒(SeO_2)	20		
硝酸铵(NH_4NO_3)	5~10		
氨基磺酸酐	10~30		
聚氧乙烯醇醚	1		
氯化铵(NH_4Cl)		4~7	
磷酸(H_3PO_3)		5~8	3~5
磷酸二氢钾			5~10
添加剂(mL/L)			2~4
pH	2~3		1.5~2.5
时间(min)	3~5	30~60	3~10

(二) 溶液的配制与工艺维护

在槽中注入 1/4 体积的水,加入计算量的硝酸、磷酸和添加剂,搅拌均匀,然后分别加入亚硒酸、硫酸铜和磷酸二氢钾等,搅拌至药品全部溶解后,稀释至配制体积,搅拌均匀,调整 pH 之后即可使用。

当溶液药效降低时,溶液酸度升高并有沉淀物产生,说明溶液已经老化。此时,可将溶液沉淀澄清,滤去沉淀物,再添加氧化发黑剂原液,降低酸度使之达到所要求的工艺范围,即可继续生产。

(三) 工艺流程与操作要点

常温氧化工艺流程与操作要点如表 8.1-6 所示。

表 8.1-6 常温氧化工艺流程与操作要点

序号	工序名称	操作要点
1	除油	可在碱性除油剂中进行,也可用有机溶剂(二氯乙烷、三氯乙烷等)清洗或用水基清洗剂除油,或采用喷砂处理。发黑前的除油和除锈一定要彻底,不能留有油和锈的痕迹。油污除不净会引起膜层发花,附着力不强。铁锈除不净膜层不均匀,黑度和耐腐蚀性均较差
2	冷水洗	冷水溢流漂洗 1 min
3	酸腐蚀	10% HCl, 浸 2 min~5 min
4	冷水洗	冷水溢流漂洗 1 min
5	常温发黑	在发黑液中进行。将工件浸入发黑液中,间歇抖动,一般 1 min一次。浸 2 min~8 min
6	冷水洗	冷水溢流漂洗 1 min
7	热水洗	在 90℃ 以上热水中浸 1 min~3 min 以便脱水
8	封闭	浸脱水防锈油 1 min~2 min

四、无碱化学氧化

无碱化学氧化溶液成分与工艺规范如表 8.1-7 所示。

表 8.1-7 无碱化学氧化溶液成分与工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2
磷酸(H_3PO_4)	3~10	10~18
三氧化锰(MnO_3)	11~14	
硝酸钙[$Ca(NO_3)_2$]	80~100	
硝酸钡[$Ba(NO_3)_2$]		70~130
二氧化锰(MnO_2)		10~20
磷酸锰铁盐(马日夫盐)		30~40
温度(℃)	100	90~100

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2
时间(min)	40~45	40~50
备注	能获得黑色氧化膜,其主要成分是磷酸钙和铁的氧化物,其耐蚀性和强度超过碱性氧化膜	膜呈深黑色、深灰色或红黑色,无光泽或微光泽,膜层致密细致,防护性能较好

五、钢铁氧化处理常见故障及解决方法

(一) 碱性化学氧化常见故障、原因分析及解决方法

碱性化学氧化常见故障、原因分析及解决方法如表 8.1-8 所示。

表 8.1-8 碱性化学氧化常见故障、原因分析及解决方法

故障现象	原因分析	解决方法
红色挂灰	<ul style="list-style-type: none"> ① 工件表面有未洗净的酸 ② 溶液中 NaOH 浓度太高,因而氧化温度过高 ③ 工件形状复杂,接触氧化液不均匀或溶液不流通 ④ 溶液中铁离子含量太高 	<ul style="list-style-type: none"> ① 工件浸油后要彻底清洗 ② 稀释溶液,采用氧化温度的下限 ③ 工件在氧化过程中定期抖动、翻动;对于盲孔或难排水的工件氧化前用压缩空气吹干 ④ 稀释溶液使其沸点降至 120℃,部分铁离子生成 Fe(OH)₃ 沉淀,去除沉淀物,然后加热浓缩,使沸点上升至工艺要求
色泽不均、发花	<ul style="list-style-type: none"> ① 氧化时间短 ② 氢氧化钠含量低 ③ 除油不彻底 	<ul style="list-style-type: none"> ① 延长氧化时间 ② 补充氢氧化钠,提高溶液沸点 ③ 除尽油污
膜层附着差	亚硝酸钠含量不足	补充亚硝酸钠
膜层很薄,甚至不成膜	<ul style="list-style-type: none"> ① 溶液浓度太低 ② 氧化温度低或时间短 	<ul style="list-style-type: none"> ① 补充溶液各组分或蒸发水分 ② 提高操作温度,延长时间
局部不成膜或局部氧化膜脱落	<ul style="list-style-type: none"> ① 除油不净 ② 工件互相重叠 	<ul style="list-style-type: none"> ① 除净油污 ② 氧化过程中要经常抖动工件

续 表

故障现象	原因分析	解决方法
表面有黄绿色挂霜	① 氧化溶液温度过高 ② 亚硝酸钠含量高	① 补充水分,降低溶液沸点 ② 稀释溶液,调整亚硝酸钠含量
皂化后,膜上有白斑	① 皂化肥皂液水质硬 ② 氧化后清洗不净,有碱液附着	① 用蒸馏水或软化水配制肥皂液 ② 严格清洗操作
存放时出现白霜	氧化后清洗不彻底,有碱液残留	严格清洗操作

(二) 常温氧化常见故障、原因分析及解决方法

常温氧化常见故障、原因分析及解决方法如表 8.1-9 所示。

表 8.1-9 常温氧化常见故障、原因分析及解决方法

故障现象	原因分析	解决方法
膜层不均匀	① 表面去油不彻底,清洗不足 ② 工件重叠	① 严格去油操作,去油后用热水清洗,再用冷水洗 ② 适当抖动工件
膜层发花	① 表面清洗不彻底 ② 发黑时间不足	① 严格清洗操作 ② 延长发黑时间
膜层疏松,结合力低	① 表面有残余物 ② 发黑时间过长或过短 ③ 溶液酸度高 ④ 溶液浓度高	① 加强前处理 ② 适当控制时间 ③ 用氢氧化钠中和 ④ 稀释溶液
膜层浅	① 发黑时间不足 ② 溶液成分不足	① 延长发黑时间 ② 调整溶液成分

(三) 不合格品的返修

不合格的氧化膜经除油并清洗干净后,在 100 g/L~150 g/L 的 HCl 或 H₂SO₄ 溶液中侵蚀数秒去除发黑膜后,重新进行氧化处理。

第二节 有色金属的化学氧化

一、铝及其合金的化学氧化

(一) 工艺规范

铝及其合金表面很容易生成一层厚度为 $0.01\ \mu\text{m}\sim 0.02\ \mu\text{m}$ 的氧化膜,在大气中有一定的抗腐蚀能力。但这层氧化膜疏松多孔、不均匀,使铝表面失去原有光泽。用化学氧化方法获得的氧化膜厚度约 $0.5\ \mu\text{m}\sim 4\ \mu\text{m}$,多孔,有良好的吸附作用,质软不耐磨,抗蚀性能低于阳极氧化膜,一般不单独作为保护层,而作为油漆或其他涂料的底层。

铝及其合金的化学氧化处理,按溶液性质分为酸性和碱性两大类。表 8.2-1、表 8.2-2 是铝及其合金化学氧化工艺规范。

表 8.2-1 铝合金碱性化学氧化工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3
碳酸钠(Na_2CO_3)	40~60	60	40~50
铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	10~20	20	10~20
氢氧化钠(NaOH)	2~3		
磷酸三钠(Na_3PO_4)		2	
硅酸钠(Na_2SiO_3)			0.6~1.0
温度(°C)	80~100	100	
时间(min)	5~10	8~10	

续表

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3
备注	氧化膜钝化后呈金黄色,厚度为 $0.5\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$,膜层较软,抗蚀性较差,适合于纯铝、铝镁、铝锰合金	钝化后呈金黄色,多孔,作油漆底层好,适合于纯铝、铝镁、铝砷、铝锰合金	得到无色氧化膜,硬度及耐蚀性略高,孔隙率及吸附性略低,在硅酸钠为2%(质量)的溶液中封闭处理后,可单独作防护层用,适用于含重金属铝合金

表 8.2-2 铝合金酸性化学氧化工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
磷酸 (H_3PO_4 , $d=1.7$)	50 ml/L~ 60 ml/L	15	22				
铬酐(CrO_3)	20~25	6	2~4	1.0	3.5~4.0	1~2	5~6
氟化氢铵 (NH_4HF_2)	3~3.5						
磷酸氢二铵 [(NH_4) $_2$ HPO_4]	2~2.5						
硼酸(H_2BO_3)	0.6~1.2		2				1~2
氟化钠(NaF)		3	5	1.0	0.8	0.1~1	0.5~1.5
铁氰化钾 [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$]				0.5			2~5
重铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)					3~3.5		
硝酸(HNO_3 , $d=$ 1.42(ml/L))							2~5
重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)						2~4	
温度($^{\circ}\text{C}$)	30~40	15~35	室温	20~40	室温	50~60	室温
时间(min)	2~8	10~15	15 s~60 s	20 s~60 s	3	10~15	0.5~5

续表

溶液组成 (g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
备注	膜层呈无色至带红绿的灰蓝色。膜致密、厚约 $0.5\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 。硬度较高, 抗蚀性较好。需进行封闭处理。氧化后零件尺寸无变化, 适合于各种铝及合金的化学氧化	膜层较薄, 韧性好, 抗蚀能力较高, 适用于氧化后需变形的铝和铝合金制品	氧化膜无色透明, 膜层薄, 约为 $0.3\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 。导电性好。主要用于变形的铝制电气零件	氧化膜为彩虹色, 膜薄, 导电性好, 适合于要求有一定导电性的零件	膜层厚约 $0.5\mu\text{m}$ 。无色至深棕色, 抗蚀性好, 孔隙少, 适用于阳极氧化的较大部件或组合件, 亦可用于无涂装的零件	膜层为棕黄至彩虹色, 耐蚀性较好, 适合于铝合金焊接件的局部氧化	膜层为金黄色的彩虹色至淡棕黄色, 耐蚀性良好, 耐磨性较差。适用于复杂和大型零件的局部氧化

(二) 溶液配制与维护

1. 溶液配制

以 1 号溶液为例, 在工作槽中加入 $2/3$ 体积的蒸馏水 (或去离子水), 将铬酐、氟化氢铵、磷酸氢二铵分别用少量水溶解后加入槽中, 硼酸用 $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 的热水溶解后加入槽中, 再加入磷酸, 最后加水至所需体积, 搅拌均匀。新配制溶液时, 氟化氢铵应取下限。溶液配制好后先用铝片进行浅氧化, 以使氧化溶液迅速达到稳定。

2. 工艺维护

- (1) 保持液面的清洁, 不允许有油污或其他杂质漂浮。
- (2) 不能将其他溶液带入氧化液中, 以防止污染溶液。
- (3) 酸性氧化溶液温度不能过高, 以防氟离子和铵离子蒸发。
- (4) 溶液半年过滤一次, 以清除固体杂质。

3. 影响氧化质量的因素

以 1 号配方为例加以说明。

- (1) 磷酸 成膜主要成分, 不含磷酸则不能成膜。含量低于

50 mL/L 或高于 80 mL/L 时,膜层薄,抗蚀能力较低。

(2) 铬酐 氧化剂,是促使氧化膜形成的必要条件。不含铬酐,溶液腐蚀性加强,很难形成膜层,含量在 7 g/L 以上时能形成膜层,含量高于 30 g/L 时,则氧化膜被破坏。

(3) 氟化氢铵 活化剂,与磷酸、铬酐共同作用,能生成致密的氧化膜。含量低于 1.5 g/L 时不能生成膜层,含量大于 3 g/L 时膜层抗蚀性能最佳,但过高则氧化膜疏松。

(4) 硼酸 控制溶液的氧化速度,改善膜层外观,使膜层致密。

(5) 磷酸氢二铵 稳定溶液,可改善氧化膜外观。

(6) 温度 低于 20°C 时形成的氧化膜薄,抗蚀能力差,高于 40°C 时氧化膜疏松。适宜温度为 20°C ~ 40°C。

(三) 氧化膜的封闭与钝化

铝及其合金氧化膜的封闭与钝化如表 8.2-3 所示。

表 8.2-3 铝及其合金氧化膜的封闭与钝化

处理名称	溶液成分(g/L)	工 艺 条 件			备 注
		温度(°C)	时间	烘烤温度(°C)	
填充	重铬酸钾(K ₂ Cr ₂ O ₇) 30~50	90~95	5 min~10 min	≤70	适用于酸性氧化, pH 为 6~6.8
钝化	铬酐(CrO ₃) 20	室温	3 s~15 s	≤50	适用于碱性氧化

(四) 工艺流程

铝及其合金化学氧化的工艺流程如下所示。

机械抛光→化学除油及腐蚀→清洗→中和→清洗→化学氧化
 →清洗—
 →热水(50°C)→压缩空气吹干→烘烤(70°C)
 →压缩空气吹干→涂有机保护层→烘干

续表

序号	配方	工艺条件			膜层颜色	备注
	溶液组成(g/L)	pH	温度(°C)	时间(min)		
2	重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) 30~60 硫酸铵 $[(NH_4)_2SO_4]$ 25~45 硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 10~20 硫酸锰($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) 7~10	3.5~4.5 用硫酸 调整	85~ 沸腾	10~20	深棕色 到黑色	防护性能较好,适用于镁合金各种成品和半成品零件的氧化
3	重铬酸钠($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$) 110~170 硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 40~75 硫酸锰($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) 40~75 铬酐(CrO_3) 1~2	2~4 用 CrO_3 调整	85~ 沸腾	10~20	深黑色	防护性较好,膜层外观美丽,颜色较深,适用于镁合金成品和半成品零件的氧化
4	重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) 30~50 铝钾矾 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 8~12 醋酸(CH_3COOH , 60%) 5~8(mL/L)		15~ 30	5~15	金黄色 到棕 褐色	膜层有较好的耐热性,室温下即可氧化,适用于锻、铸件成品和半成品零件的氧化
5	氟化钠(NaF) 30~50		15~ 35	10~30	深灰色 到深 棕色	膜层具有较高的电阻,防护性较好,适用于成品和半成品镁零件和组合件的氧化
6	磷酸(H_3PO_4 , $d = 1.75$, mL/L) 3~6 磷酸二氢钡 $[Ba(H_2PO_4)_2]$ 40~70 氟化钠(NaF) 1~2	1.3~1.9	90~ 98	10~30	深灰色	亦称磷化膜,抗蚀性好,一般作油漆底层

续表

序号	配方	工艺条件			膜层颜色	备注
	溶液组成(g/L)	pH	温度(°C)	时间(min)		
7	铬酐(CrO_3) 45 氧化镁(MgO) 8~9 硫酸(H_2SO_4 , d 1.84) 0.1~1		室温	0.5~ 0.75	黄色	适用于已经涂过漆或准备涂漆的成品零件局部氧化
8	亚硒酸(H_2SeO_3) 24 重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 12		室温	0.5~ 0.75	黄色	适用于半成品零件或不涂漆成品零件的局部氧化

(二) 溶液配制与工艺维护

1. 溶液配制与调整

槽内加 1/3 体积的水,将各组分分别溶解加入槽中,加温搅拌使药品全部溶解,加水至工作液面搅拌均匀,取样分析,调整合格后即可生产。

溶液中硝酸、醋酸、重铬酸盐是主要消耗材料,其中硝酸和醋酸消耗更明显,使用中要根据溶液的分析结果和溶液的氧化能力,适当添加药品。

2. 影响氧化膜质量的因素

(1) 重铬酸盐 成膜主要成分,如含量过少,不易成膜或膜层较薄;含量过多,则氧化膜生成速度减慢。

(2) 氧化物 成膜主要成分,含量高时膜层疏松,含量低时膜层较薄。

(3) 硝酸、醋酸 调整酸度。含量低时成膜速度慢,膜层薄,含量高时,成膜速度快,但膜层疏松,含量过高,会产生腐蚀点。

(4) 氧化物、硫酸盐 活化表面,促使膜的生成。氧化物过多时,会腐蚀金属表面。

(5) 温度 温度高反应速度快,容易生成疏松的氧化膜,温度低反应速度慢,成膜速度慢,延长氧化时间。

(三) 后处理

镁合金经氧化处理后,需进行填充处理以提高氧化膜的抗蚀能力,表 8.2-6 是填充处理工艺规范。

表 8.2-6 填充处理工艺规范

溶液成分与含量(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) 40~45	90~98	15~20	适用 2、3、4 号溶液
重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) 100~150	90~98	40~50	适用 5 号溶液

三、铜及铜合金的化学氧化

(一) 工艺特点

铜及铜合金经化学氧化处理后,在表面生成一层厚 $0.5\mu m\sim 2\mu m$ 的黑色或蓝黑色氧化膜,膜的主要成分是黑色氧化铜,膜层保护性能不高,性脆而不耐磨,不能承受弯曲和冲击,经涂油或涂透明漆能提高氧化膜的防护能力。表 8.2-7 是铜及铜合金的化学氧化处理的工艺规范。

表 8.2-7 铜及铜合金的化学氧化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	氨液氧化法		过硫酸盐氧化法	
	1	2	1	2
碱式碳酸铜 [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$]	80~120	10~50		
氨水(NH_4OH , 28%)(mL/L)	500~1000	200~250		
氢氧化钠(NaOH)			45~55	100~120
过硫酸钾($K_2S_2O_8$)			10~20	30~40
温度(°C)	室温	15~40	60~65	55~65
时间(min)	8~15	5~15	10~15	3~5
备注	适用于黄铜,特别是含铜量为 57%~65%的黄铜		适用于紫铜;其他铜合金氧化时,应先镀 $1\mu m\sim 3\mu m$ 的紫铜	

(二) 溶液配制与工艺维护

1. 氨液氧化法

将碱式碳酸铜放在玻璃或陶瓷的容器中,在搅拌下加入所需量的氨水使其溶解,将溶液盖好保持 24 h 以上,以使反应完全。使用时加水至规定体积,搅拌均匀即可使用。调整溶液时应使用浓缩液,该溶液适用于黄铜零件的氧化处理,能得到亮黑色或深蓝色的氧化膜。氧化所用夹具只能用铝、铜、黄铜等材料制成,不能用纯铜作挂具,以防止溶液变化。

黄铜氧化膜生成速度与锌含量有关,锌含量低的铜合金氧化膜生成速度较慢,锌含量高的铜合金成膜速度较快。

2. 过硫酸盐氧化法

在槽中加入所需量 1/2 的水,再加入氢氧化钠,搅拌溶解后,加热到工作温度。在要氧化的零件准备好后,再加入过硫酸钾,搅匀后立即开始氧化操作。

该溶液适用于纯铜零件的氧化,为保证质量,铜合金氧化前应镀一层厚为 $3\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 的纯铜。溶液中的过硫酸盐是一种强氧化剂,在溶液中分解为 H_2SO_4 和极活泼的氧原子,使零件表面氧化,生成黑色氧化铜保护膜。由于氧原子的不断供给,氧化膜也不断增厚,当生成紧密的氧化膜后便冒出气泡,表明氧化处理已完成。 NaOH 在溶液中的主要作用是中和氧化过程中过硫酸盐分解产生的 H_2SO_4 ,减小 H_2SO_4 对膜的溶解,保证膜的厚度。

(三) 氧化前处理与后处理

1. 前处理

氧化处理前先在下面两种溶液中进行处理:

(1) 重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)(g/L)	100~150
硫酸(H_2SO_4)(g/L)	5~10

氯化钠(NaCl)(g/L)	4-7
时间(s)	3-5
(2) 铬酐(CrO ₃)(g/L)	30-90
硫酸(H ₂ SO ₄)(g/L)	15-30

在上述溶液中的处理可以反复进行几次,然后在 50 g/L~100 g/L 的硫酸溶液中侵蚀 5 s~15 s,即可进行氧化处理。

2. 后处理

氧化过程中要经常翻动零件,以免产生斑点。氧化处理后的零件需在 100℃左右烘干 30 min~60 min,然后涂油浸蜡和浸干性油,以提高氧化膜的抗蚀性能。

第三节 金属的磷化

一、磷化的基本原理与目的

(一) 金属磷化的基本原理

金属在一定条件下与稀磷酸或酸性磷酸盐溶液反应,在表面形成一层不溶于水的磷酸盐保护膜的过程称为磷化。当所用处理液为碱金属的磷酸盐时,在金属表面得到由基底金属本身转化并生成由对应的磷酸盐和氧化物所组成的膜,称之为转化型磷化膜。当金属在含有游离磷酸、重金属磷酸二氢盐以及加速剂共同存在的溶液中进行处理时,在其表面上得到的膜称之为伪转化型磷酸膜。在目前磷化方法中,大多数是指获得这种类型的转化膜。磷化膜可在很多金属上形成,如钢铁、锌、镉、铝、镁及它们的合金等,其中在钢铁、锌及其合金上应用最广。

(二) 磷化膜的类型及应用

磷化膜为闪烁有光、均匀细致、灰色多孔且附着强的结晶。磷

化膜的颜色、密度、厚度、种类取决于工件的材质及表面状态、磷化液组成及磷化处理工艺条件,如表 8.3-1 所示。

表 8.3-1 磷化膜组成与外观

分类	磷化液主要成分	磷化膜主要组成	膜层外观	单位面积膜重(g/m^2)
锌系	$Zn(H_2PO_4)_2$	磷酸锌,磷酸锌铁	浅灰至深灰	1~60
锌钙系	$Zn(H_2PO_4)_2$ $Ca(H_2PO_4)_2$	磷酸锌钙,磷酸锌铁	浅灰至深灰	1~15
锰系	$Mn(H_2PO_4)_2$ $Zn(H_2PO_4)_2$	磷酸铁锰	灰至深灰	1~60
锰锌系	$Mn(H_2PO_4)_2$ $Zn(H_2PO_4)_2$	磷酸锌、锰、铁混合物	灰至深灰	1~60
铁系	$Fe(H_2PO_4)_2$	磷酸铁	深灰	5~10

磷化膜的厚度一般在 $1\ \mu m \sim 50\ \mu m$,实际应用中通常采用单位面积的膜层重量(g/m^2)区分膜的厚度,分为厚膜($>10\ g/m^2$)、中厚膜($3\ g/m^2 \sim 10\ g/m^2$)、薄膜($<3\ g/m^2$)三种。磷化膜的用途很广,厚膜常用作单独防护、电绝缘、耐磨等,中厚膜用于冷变形润滑,薄膜主要用于工序间的防护及油漆和粉末等有机膜的基底。表 8.3-2 为磷化膜的主要用途。

表 8.3-2 磷化膜的主要用途

用途	目的	磷化膜种类	配合处理	典型示例
耐蚀防护	用于钢铁件的耐蚀防护	锌系、锌锰系或锰系厚膜	防锈油、蜡	成批生产的螺栓、螺帽、垫圈等标准件
减轻磨损	降低摩擦系数,在高载荷下防止摩擦面间的相互咬合	锰系厚膜	润滑剂	齿轮、凸轮轴、活塞环、活塞、柴油机挺杆、花键、滚动轴承、汽缸等
工序间的防护	使除锈后的金属件在短时间内储存待用	薄膜或中厚度的膜		

膜的质量。

喷液磷化可用于锌磷化和无定形磷化。锰磷化不采用喷液法,因为锰磷化要求温度高,时间长,采用喷液法有困难。

从磷化处理时间来说,生成膜重一定的磷化膜,喷液法比浸液法需要的时间短。喷液锌磷化通常在1 min或更短的时间内可以获得膜重为 $1.6 \text{ g/m}^2 \sim 2.1 \text{ g/m}^2$ 的磷化膜,而浸液法约需2 min~5 min。喷液法磷化处理镀锌钢需3 s~5 s。喷液无定形磷化处理冷轧钢板需5 s~10 s,喷液无定形磷化1 min可得膜重为 $0.3 \text{ g/m}^2 \sim 0.48 \text{ g/m}^2$ 的磷化膜,用浸液法约需2 min~3 min。当然,磷化处理所需时间还与磷化液的组成有关。

二、钢铁件的磷化

(一) 磷化液的成分与工艺条件

磷化处理按操作温度分为高温磷化、中温磷化和常温或低温磷化。

1. 高温磷化

高温磷化的工作温度为 $90^\circ\text{C} \sim 98^\circ\text{C}$,处理时间10 min~20 min。其优点是磷化速度快,膜层耐磨性、结合力、硬度和耐热性较好。缺点是操作温度高,溶液挥发量大,成分变化快,磷化膜容易夹杂沉淀物,结晶粗细不匀。高温磷化主要用于防锈、耐磨和减摩的零件,如活塞环、轴承支座等。表8.3-3为高温磷化工艺规范。

表 8.3-3 高温磷化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
磷酸二氢锰铁盐(马日夫盐) [$x\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot$ $y\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$]	30~35	30~40		25~30		
磷酸(H_3PO_4)					0.98~ 2.74	

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
磷酸二氢锌 $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$			30~40			28~36
磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)					7~9	
硝酸锌 [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]	55~65		55~65		1.5 1.8	12~20
硝酸钙 [$Ca(NO_3)_2$]					11~15	
硝酸锰 [$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]		15~25				
硝酸(HNO_3)				2~5		
碳酸锰($MnCO_3$)						9.5~ 13.5
氯化锌($ZnCl_2$)					3.5~ 4.5	
游离酸度(点)	5~8	3.5~5	6~9	2~4	1~2.8	5~6
总酸度(点)	40~60	36~50	40~58	28~35	20~28	60~80
温度(°C)	90~98	91~98	88~95	87~90	85~95	92~98
时间(min)	15~20	15~20	8~15	25~30	6~9	10~15

2. 中温磷化

中温磷化温度为 $50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$,时间 $10 \text{ min} \sim 15 \text{ min}$ 。其优点是膜层耐蚀性与高温磷化膜接近,溶液稳定,磷化时间短,生产效率高。中温厚膜磷化用于要求防锈、减摩的零件;中温薄膜磷化一般用于涂装底层。表 8.3-4、表 8.3-5、表 8.3-6 是中温磷化工艺规范。

表 8.3-4 中温磷化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
磷酸二氢锰铁盐(马日夫盐) $1/2Fe(H_2PO_4)_2 \cdot$ $xMn(H_2PO_4)_2$	30~40	30~45		30~40	40	

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
磷酸二氢锌 [Zn(H ₂ PO ₄) ₂ · 2H ₂ O]			30~10			
磷酸(H ₃ PO ₄)						41~45
硝酸锌[Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O]	70~100	80~100	90~100	80~100	120	
硝酸锰[Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O]	25~40				50	
硝酸(HNO ₃)						23~25
亚硝酸钠(NaNO ₂)				1~2		
氧化锌(ZnO)						27~30
氟化钠(NaF)						1~2
六次甲基四胺[(CH ₂) ₆ N ₄]						4~5
乙二胺四乙酸(C ₁₀ H ₁₆ O ₈ N ₂)					1~2	
游离酸度(点)	5~8	5~7	5~7.5	4~7	3~7	5~7
总酸度(点)	60~100	50~80	60~80	60~80	90~120	70~90
温度(°C)	60~70	50~70	60~70	50~70	55~65	35~50
时间(min)	7~15	10~15	10~15	10~15	20	10~20

注：配方5可获得厚磷化膜(20 μm)，不需钝化。

表 8.3-5 锌系和高镍系中温磷化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
磷酸二氢锌[Zn(H ₂ PO ₄) ₂]	22.2	4.44	3.33	3.01	2.14
磷酸二氢镍[Ni(H ₂ PO ₄) ₂]	1.08	5.94	6.80	10.07	9.21
磷酸(H ₃ PO ₄)	5.85	3.36	2.71	0.89	1.42
亚硝酸钠(NaNO ₂)	0.13	0.12	0.11	0.11	0.11
游离酸度(点)	11.3	14.7	14.1	14.2	14.2
总酸度(点)	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8
温度(°C)	60	60	60	60	60
喷淋时间(min)	2	2	2	2	2
膜重(g/m ²)	1.62	1.71	1.35	1.14	1.17

表 8.3-6 锌钙系和含溴酸钠中温磷化液工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1*	2	3
磷酸(H_3PO_4)	176(85%)	0.8(75%)	0.8(75%)
氧化锌(ZnO)	50		
磷酸二氢锌 $[Zn(H_2PO_4)_2]$		3.8	4.2
磷酸钠 $[Na(H_2PO_4)_2]$	16	17.0	18.0
硝酸钙 $[Ca(NO_3)_2]$	560		
硝酸镍 $[Ni(NO_3)_2]$	1.0	1.4	1.0
溴酸钠($NaBrO_3$)		0.8	0.5
溴化钠($NaBr$)		0.6	0.3
硝基磺酸		0.6	0.5
柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)	6		
乌洛托品	2.8		
温度($^{\circ}C$)	65~70	50	45
时间(min)	5~10(浸)	2(喷)	2(喷)

注：* 使用量为重量的40%，游离酸度4~7点，总酸度60~100点。

3. 常温或低温磷化

在常温($25^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$)或低温($30^{\circ}C \sim 40^{\circ}C$)进行磷化处理。其优点是操作温度低,节约能源,缺点是对槽液控制要求较高,有的配方处理时间较长。表 8.3-7、表 8.3-8 是常温与低温磷化工艺规范。

表 8.3-7 常温磷化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
磷酸二氢锰铁盐(马日夫盐) $[xFe(H_2PO_4)_2 \cdot yMn(H_2PO_4)_2]$	30~40	40~65		
磷酸二氢锌			60~70	50~70

续 表

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6
氯酸钠(NaClO_3)		5	3	3	3	
硝基磷酸(盐)				0.5~1.0	0.5~1.0	
亚硝酸钠(NaNO_2)	1.5~2.0			0.1~0.2		0.1~0.25
游离酸度(点)	2.0~3.0	0.7~1.0				0.4~0.9
总酸度(点)	24~30	22~27				12~18
温度($^{\circ}\text{C}$)	25~30	35~45				15~50
磷化时间(min)	20~30	2~5				3~10

(二) 磷化溶液的配制

1. 直接配制工作槽磷化液

在磷化槽中加入 2/3 配制体积的水；将所需的药品分别溶解后，加入槽中；酸性物质应先加，必要时加热至 $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 促进溶解。待化学药品全部溶解后，加水至规定体积，搅拌均匀。

新配制的磷化液需进行“铁屑处理”。将经除油和酸洗干净的铁屑放入槽中 1 d~2 d，以增加溶液中亚铁粒子的含量，铁屑可以反复进行酸洗—水洗—再磷化，直至磷化液的颜色变成棕绿或棕黄色，取样分析调整合格后，即可使用。

2. 配制磷化浓缩液

一般浓缩液的成分含量为工作槽液的十倍。取适量的水，加热到 $70^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，加入磷酸盐，搅拌均匀，静置沉淀除去不溶物，即为浓磷化液。为保持浓磷化液的稳定，加入过量的磷酸。使用时用水稀释浓磷化液，并加入适量的 NaOH 溶液中和过剩的游离酸。

(三) 磷化液的工艺维护

1. 游离酸和总酸度

游离酸和总酸度用“点”表示。点数相当于滴定 10 ml 磷化

表 8.3-11 磷化工艺流程

序号	工序名称	溶液成分	工艺规范
1	除油	汽油或其他有机溶剂	
2	化学除油		
3	热水洗		70℃以上
4	冷水洗		
5	弱腐蚀	工业盐酸或硫酸5%~10%	室温, 1 min~2 min
6	冷水清洗		
7	中和	碳酸钠 30 g/L~50 g/L	室温, 1 min~2 min
8	冷水洗		
9	磷化		
10	热水清洗		70℃~80℃
11	冷水清洗		流动清水彻底清洗
12	填充处理	重铬酸钾 70 g/L~100 g/L 碳酸钠 10 g/L~18 g/L	75℃~95℃, 10 min~15 min
13	热水清洗		70℃~80℃
14	干燥		用压缩空气吹或在90℃~95℃的烘箱中干燥
15	浸油	锭子油, 航空润滑油	100℃~105℃, 5 min~10 min
16	滴干		

(六) 影响磷化质量的因素

1. 零件材质

零件材质对磷化膜有明显的影响,高、中碳钢和低合金钢较容易磷化,磷化膜颜色深而厚,但结晶有变粗的倾向。低碳钢零件磷化膜颜色较浅,但结晶致密。未淬火的铸钢磷化形成较粗大的结晶;而经淬火的铸钢磷化膜结晶较细。磷化膜随材质碳化物含量和分布情况有较大的差异。因此,对不同材质的零件应选用不同的磷化工艺规范,才能获得较理想的结果。

2. 表面状态

冷加工零件表面有冷作硬化层,在磷化前必须进行强酸侵蚀

除去硬化层,活化零件表面,否则,磷化膜薄而不均匀,而且耐蚀性较低。采用酸侵蚀时,一定要严格控制时间,应尽量短,而且还应注意侵蚀液中不宜加入缓蚀剂若丁,否则会吸附在零件表面,抑制磷化反应。

3. 预处理的影响

不同的预处理方法对磷化膜的形成将产生明显的影响。用有机溶剂清洗零件表面,磷化后所获得的磷化膜结晶细而致密,磷化过程析氢少,磷化进行得较快。只经喷砂处理而不经任何酸洗的金属表面所得到的磷化膜质量也较好,不但膜层结晶细致,而且防锈能力高。强碱除油的零件,磷化膜结晶粗大,磷化时间较长。经强酸腐蚀的零件对磷化过程和膜层的影响更为明显,磷化后的膜层结晶粗大,膜层重,金属基体侵蚀量大,磷化过程析氢也多。其影响程度随酸的种类、浓度和侵蚀的时间长短而异。因此,磷化前要根据所需磷化膜的特点和金属原表面的状态来选择合适的预处理方法。

在磷化前进行适当侵蚀,可显著提高磷化膜的质量。磷化前钢质零件侵蚀或除锈处理时均不能用若丁作缓蚀剂。零件经侵蚀后在皂化液中处理或在草酸中处理可提高磷化速度和耐蚀性。其工艺规范如下:

(1) 皂化处理	肥皂(g/L)	10~30
	碳酸钠(g/L)	15~30
	温度(°C)	50~60
	时间(min)	2~5
(2) 草酸处理	草酸(g/L)	3~5
	室温	浸 1 min

草酸可起到表面调整作用,应用广,处理后可不经水洗直接进行磷化。

(七) 其他磷化方法

1. “四合一”磷化

将除油、除锈、磷化和钝化四个主要工序在一个槽中完成的工艺方法称为“四合一”磷化,表 8.3-12 是“四合一”磷化工艺规范。“四合一”磷化膜大都是纯铁盐型,膜重 $4 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$,可作为要求不高的制品涂装打底。近年有多种“四合一”磷化剂成品供选用。

表 8.3-12 “四合一”磷化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
磷酸(H_3PO_4)	50~65		110~180	10(mL/L)
磷酸二氢锌 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$		30~40		
氧化锌(ZnO)	12~18		30~50	
硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$	180~210	80~100	160	15~50
硝酸锰 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$				9~10
酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)	5	5	5~10	4
磷酸二氢铬 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ (以重铬酸钾计算)	0.3~0.4	0.4~0.5		0.3~0.4
氯化镁(MgCl_2)			15~30	
硫酸氧基酞 $[(\text{TiO}_2)\text{SO}_4]$	0.1~0.3			0.1
烷基磺酸钠(AS表面活性剂)(mL/L)	15~20	15~20	20~40	
OP乳化剂(mL/L)	10~15			12
钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$			1	
重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)			0.3	
硝酸(HNO_3)(mL/L)			2	
游离酸度(点)	10~15	18~25	18~25	2
总酸度(点)	130~150	75~100	180~220	25
温度($^{\circ}\text{C}$)	55~65	50~65	60~65	≤ 85
时间(min)		5~15	5~15	

2. 黑色磷化

黑色磷化膜外观呈黑灰色,结晶细密,色泽均匀,能减少仪器

内壁的漫反射。表 8.3-13 是黑色磷化工艺规范。

表 8.3-13 黑色磷化工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2
磷酸二氢锰铁盐 $[x\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$	25~35	55
磷酸 $(\text{H}_3\text{PO}_4, d=1.7)(\text{mL/L})$	1~3	13.6
硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$	30~50	
硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	15~25	2.5
硝酸钡 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$		0.57
亚硝酸钠 (NaNO_2)	8~12	
氧化钙 (CaO)		6~7
游离酸度(点)	1~3	4.5~7.5
总酸度(点)	24~26	58~84
温度($^{\circ}\text{C}$)	85~95	96~98
时间(min)	30	视具体情况而定
备 注	磷化前在室温的硫化钠(5 g/L~10 g/L)溶液中浸泡 5 s~20 s, 不水洗即磷化	需进行 2~3 次磷化。第 1 次磷化待零件停止冒气泡后取出, 用冷水冲洗, 然后在 15% 的室温 H_2SO_4 的溶液中浸 1 min, 水洗后进行第 2 次、第 3 次磷化

三、有色金属的磷化

(一) 铝及其合金的磷化

1. 铬酸盐-磷酸盐转化液成分

铝及其合金磷化有两种方法。一种是在钢铁磷化液中加入适量的氟化物进行磷化处理, 但其膜层的耐蚀性能远远低于阳极氧化或铬酸盐处理得到的膜层, 不用于防护目的, 只作为冷变形加工的前处理。另一种是铬酸盐-磷酸盐转化膜, 又称阿洛丁(Alodine)法。得到的膜层附着力较强, 常用于涂漆底层, 以提高其结合

力和防护性 表 8.3-14 是铬酸盐-磷酸盐转化液成分及工艺规范。

表 8.3-14 铬酸盐-磷酸盐转化液工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5
铬酐(CrO ₃)	12	7	10	3.6	6.8
磷酸(H ₃ PO ₄)	67(100%)	58(100%)	61(75%)	12(75%)	24(75%)
氟化钠(NaF)	4~5	3~5	5	3.1	5
温度(℃)	50	25~50	25~50	25~50	25~50
浸液时间(min)	2	10	1.5~5	1.5~5	1.5~5
浸液时间(min)	1.5	3~5			

2. 溶液制备方法

制备溶液的药品成分应满足以下要求：铬酐 CrO₃ > 99.2%，磷酸 P₂O₅ > 28.0%，氟硅酸钠 Na₂SiF₆ > 96.0%，氟化钠 NaF > 96.0%。配制溶液时，在槽内加入 2/3 体积的水，搅拌下依次加入 CrO₃、H₃PO₄、NaF 及其他成分，待药品溶解后，加水至规定量。

3. 铝的铬磷化工艺流程

铝的磷化可采用浸液法和喷液法。浸液法工艺流程如下：

有机溶剂或碱液(碳酸钠 15 g/L, 磷酸钠 15 g/L)除油 → 冷水清洗 → 热水清洗 → 酸洗(40%的氢氟酸 10%，硝酸 10%，水 80%) → 水洗 → 出光(1:1 硝酸, 室温) → 流水清洗 → 转化 → 流水清洗 → 钝化(铬酐 0.5% 或 磷酸 0.5%，40℃~50℃, 10 s~15 s) → 干燥(流动空气或 50℃~60℃ 的烘箱)。

喷液法是用喷射或有机溶剂擦抹除油，干燥后，用喷枪将磷化液喷到工件表面，形成磷化膜后，用喷水充分洗净，再用 60℃ 无油压缩空气吹干。

(二) 锌合金及锌镀层、镉镀层的磷化

锌及锌合金零件、锌镀层的磷化处理可以提高防护性能和对

表 8.3-17 镁合金磷化工艺规范

溶液组成(g/L)	温度(℃)	时间(min)
磷酸二氢锰铁盐 $[x\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$	96~98	30~10
氟化钠(NaF)	0.3	
磷酸(H_3PO_4)	75~85	0.5
硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	22	
硼氟酸锌 $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2]$	15	

第四节 有色金属的铬酸盐转化膜

一、铬酸盐处理的目的

铬酸盐处理是使金属表面转化成以铬酸盐为主要组成的膜的工艺方法,通常采用基本成分为铬酸、碱金属的铬酸盐或重铬酸盐的溶液来实现这一转化。表 8.4-1 是各种金属进行铬酸盐处理的目的。各种金属上的铬酸盐膜大都具有某种色泽特征,其深浅与金属的种类、成膜工艺条件和后处理的方法等因素有关,表 8.4-2 给出了不同金属上铬酸盐膜的颜色变化。铬酸盐处理的一般工艺流程为:表面预处理(清洗、除油)→水洗→铬酸盐处理→流动清水清洗→钝化膜浸亮或染色(需要时)→流动冷水清洗→干燥→涂脂、油或漆等附加防护膜。

表 8.4-1 铬酸盐处理的目的

处理目的	提高耐腐蚀性能	改善装饰效果	提高漆膜的附着力
特点	无孔铬酸盐膜,可延缓锈蚀出现时间	有可能得到不同颜色的膜,靠其吸收染料的能力,得到所需颜色	膜层的结构使漆膜较好地附着,漆料的消耗小,耐腐蚀性较高

续 表

处理目的	提高耐蚀性能	改善装饰效果	提高漆膜的附着力	
被处理金属	银 (Ag)	√(常采用)	×(不用)	△(不常采用)
	铝 (Al)	√	√	√
	镉 (Cd)	√	√	√
	铜 (Cu)	√	△	△
	镁 (Mg)	√	△	√
	钢	√	×	△
	锡 (Sn)	√	×	√
	锌 (Zn)	√	√	√

表 8.4-2 金属表面铬酸盐膜的颜色

金属种类	色 泽
锌和镉	白、微带彩色、彩黄、金黄、黄褐、黄绿、灰绿、棕色、黑色
铝及合金	透明、彩黄、棕色
铜及合金	白、黄色
镁及合金	白、彩色、金黄、棕色、黑色
锡	透明、黄灰色
银	透明、浅黄

二、锌和镉的铬酸盐处理

锌和镉的电镀层、热浸锌镀层以及锌基合金压铸件等,大都要进行铬酸盐处理,其工艺方法基本相同,但预处理略有差异,表 8.4-3 是转化前的预处理方法,表 8.4-4 是锌、镉的铬酸盐处理工艺规范。

表 8.4-3 锌、镉表面预处理方法

类 型	处 理 方 法
锌和镉的电镀层	通常经电镀最后一道清洗工序后可直接进行铬酸盐钝化。若电镀件经过退氢热处理,则在 0.5% (体积比) 的硝酸溶液中浸渍,使表面活化

三、镁合金的铬酸盐处理

铬酸盐处理是镁合金最简便和应用最广泛的腐蚀防护方法。铬酸盐处理前必须进行表面清理和侵蚀,以除去表面上的油污、氧化物,表面清理可以用有机溶剂和碱液。侵蚀所用溶液成分为:铬酐(CrO_3)200 g/L,硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 15 g/L,氟化钾(KF)5 g/L,工艺温度 $15^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 。表 8.4-5 是镁合金铬酸盐处理溶液及工艺条件。1 号配方是镁合金铬酸盐处理最普通采用的方法,可用作零件贮存和运输时的防护层,但主要是作为成品油漆的底层。配方 2 可以用来处理除含铝量高的镁合金以外所有其他类型的镁合金,所得膜层的防护性能高(特别耐海水的腐蚀),是最好的油漆底层。配方 3、配方 4 所得膜层的颜色为深棕色到黑色,具有较好的防护性能,5 号溶液特别适合于装配件的处理或翻修。

表 8.4-5 镁合金铬酸盐处理工艺规范

方 法		溶液成分(g/L)		温度 ($^\circ\text{C}$)	时间 (min)
1 DOWNo1	锻件	重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	200	18~32	0.5~2
		硝酸(HNO_3 , $d=1.42$)	180 ml/L		
	铸件	重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	200	18~32	0.5~2
		硝酸(HNO_3 , $d=1.42$) 氟化铵(NH_4F)(或氟化钾)	180 ml/L 16		
2 DOWNo7	第 1 次	氢氟酸(HF)	20%(体积)	20~30	0.5~5
	第 2 次	重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	100	100	30
		pH	4.2~5.6		
3		重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	15	沸腾	30
		重铬酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$	15		
		硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$	30		
		硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	10		
4		重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	150	80~100	10~20
		硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	60		
		硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	60		

续 表

方 法	溶液成分(g/L)	温度 (°C)	时间 (min)
5	重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)	30	85~100
	硫酸铵 $[(NH_4)_2SO_4]$	30	
	苯二甲酸氧钾	15	

四、铜和铜合金的铬酸盐处理

铜和铜合金的铬酸盐钝化,不仅能提高抗蚀性,而且还可以使表面抛光。前处理对铜和铜合金上铬酸盐钝化膜的质量影响很大。如果表面没有油、污物和指纹时,可以直接用碱液除油,如污物较重则要先在冷的乳化剂中浸泡,再用热的乳化液清洗,然后用水清洗再进行碱除油。表 8.4-6 是适用于铜和铜合金进行铬酸盐处理的典型溶液。铜制件经铬酸盐处理后应该立刻充分清洗残液。铬酸盐处理所得到的湿膜是松散的,易碰损和抹去,因此洗涤过的工件最好在 50°C 的热水中浸 1 min,随后用不超过 60°C 的热风吹干。

表 8.4-6 铜及铜合金铬酸盐处理工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)	10				
硝酸(HNO_3)(mL/L)		20	35	20	93
硫酸(H_2SO_4)(mL/L)		80	65		
盐酸(HCl)(mL/L)		1	1		
铬酐(CrO_3)		20~100	10~20		
重铬酸钠($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$)				150	150
氯化铬($CrCl_3$)				4	
十二烷基硫酸盐				1	
冰醋酸					150
氯化钠(NaCl)					52.4
温度(°C)	25	18~25	18~25	18~25	10~20
时间(s)	10~20	10~20	10~20	8~20	10~15

五、铝和铝合金的铬酸盐处理

铝和铝合金的铬酸盐处理得到转化膜的组成为铬的复杂化合物。表 8.4-7 是铝及其合金铬酸盐处理工艺规范。

表 8.4-7 铝及其合金铬酸盐处理工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
铬酐(CrO_3)	3.5~4					
重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	3.0~3.5		200			
氟化钠(NaF)	0.8					
重铬酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$		10~350				
氢氟酸(HF)		0.25~11	1~2			
氟硅酸钠(Na_2SiF_6)			3~5			
碳酸钠(Na_2CO_3)				20	20	56.3
重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)				10		
铬酸钠(Na_2CrO_4)					5~6	16.9
次氯酸钠(NaClO)					5	
硅酸钠(Na_2SiO_3)						0.08~1.2
pH	1.2~1.8	<3				10~11
温度($^{\circ}\text{C}$)	30~35	30	18~25	65	90~100	95
时间(min)	2~5	1~5	8~10	20	15	8~10

六、其他金属的铬酸盐处理

其他金属铬酸盐处理工艺规范如表 8.4-8 所示。

表 8.4 8 其他金属的铬酸盐处理工艺规程

溶液组成(g/L) 与工艺条件	锡	镍和镍 镀层	钢和耐蚀钢		钛和 钛合金	钴	锡锌 合金
			1	2			
铬酸钠(Na_2CrO_4)	3				30	30	
重铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)			30~40				
重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)		0.5%		15~30			
氢氧化钠(NaOH)	10						
润湿剂	2						
硝酸(HNO_3)				20%			
氟化钠(NaF)					0.2%		
铬酐(CrO_3)							20
pH	11~12	5.5	3~4		8~10		
时间	3~5(s)	2 h	5~10 (min)	20 min	10 min	5~10 (min)	30 s
温度($^{\circ}\text{C}$)	90~95	95	90~95	50	20		50~80

第五节 钝化处理

钝化处理是指通过成膜、沉淀或局部吸附作用,使金属表面的局部活性点失去化学活性而呈现钝态。钝化处理的目的在于降低表面活性点的数目,而不一定生成稳定的完善的膜层。但在许多场合钝化处理也往往是成膜过程,可以将钝化处理看作表面化学转化的一个特殊形式。前面介绍的铬酸盐处理就是一种重要的钝化手段。

一、铜及铜合金钝化处理

铜及铜合金化学钝化工艺规范见表 8.5-1。铜及铜合金经钝化处理后,可在表面形成很薄的、有一定防护和装饰性的钝化

膜,可防止表面因硫化物作用而发暗。重铬酸盐、铬酸钝化前需进行侵蚀和出光,钝化后及时用冷水清洗,用压缩空气吹干,在70℃~80℃下烘干,使膜层老化,提高结合力和防护性。钛盐钝化后,在浓度为0.1 g/L~1.5 g/L的铬酸溶液中浸10 s作封闭处理。苯并三氮唑钝化前需活化处理,溶液组成为:草酸40 g/L,氢氧化钠16 g/L,苯丙三氮唑2 g/L,过氧化氢8 mL/L, pH为3~4, 30℃~40℃, 1 min~3 min。

表 8.5-1 铜及铜合金化学钝化工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	重铬酸盐钝化		铬酸钝化		钛盐钝化	苯并三氮唑钝化
	重铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	100~150				
重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)		150				
铬酐(CrO_3)			80~100	90~150		
硫酸氧钛(TiOSO_4)					5~10	
苯并三氮唑 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3$)(%)						0.05~0.15
硫酸(H_2SO_4 , $d=1.84$)	5~10	10 mL/L	35~50	20~30	20~30 (mL/L)	
氯化钠(NaCl)	4~7		1~3			
过氧化氢(H_2O_2 , 30%)					40~50 (mL/L)	
硝酸(HNO_3 , $d=1.42$)					10~30 (mL/L)	
温度(℃)	室温	室温	室温	室温	室温	50~60
时间(min)	3~8	2~5	15~30	2~5	20	2~3

二、不锈钢的钝化

不锈钢钝化是不锈钢在酸洗后,为提高耐蚀性而进行的化学转化处理。钝化后不锈钢表面保持其原有颜色,一般为银白色或

灰白色。表 8.5-2 是不锈钢化学钝化的工艺规范。

表 8.5-2 不锈钢化学钝化的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺规范	硝酸型	重铬酸盐型
硝酸(HNO ₃ , d=1.42)	300~500	300~450
重铬酸钠(Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O)		25~35
温度(℃)	10~25	10~25
时间(min)	30~60	20~50

三、锌及锌合金钝化处理

锌及其合金的钝化处理常用作电镀锌以及锌基合金的后处理,提高锌件的耐蚀性、涂装或装饰性能,表 8.5-3 是锌材钝化处理工艺规范。一般钝化处理后需进行老化处理,即在 60℃左右烘干 15 min。白色钝化前锌表面应出光,钝化后用浓度为 0.2 g/L~0.3 g/L 的铬酸水溶液于 60℃~80℃做封闭处理。

表 8.5-3 锌材钝化处理工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	彩色钝化	白色钝化	黑色钝化	草绿色钝化
铬酐(CrO ₃)		3~5	15~30	30~50
硝酸(HNO ₃)		10~70		7~12
硫酸(H ₂ SO ₄)	9~11	20~30	硫酸铜	9~15
高锰酸钾(KMnO ₄)			30~50	
重铬酸钠(Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O)	200			
氯化铬(CrCl ₃ ·6H ₂ O)		3~5	甲酸钠	
氟化钠(NaF)		2~3	20~30	
醋酸(CH ₃ COOH)(mL/L)			70~125	
磷酸(H ₃ PO ₄)(mL/L)				10~15
盐酸(HCl)				5.5~10
pH			2~3	0.5~2
温度(℃)	室温	室温	室温	10~80
时间(s)	16	5~10	60~180	30~180

四、银的钝化

银镀层的钝化可防止因二氧化硫、硫化氢及卤化物的作用而变色。表 8.5-4 是银镀层钝化处理工艺规范。

表 8.5-4 银镀层钝化处理工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	化学法		电化学法	
	1	2	1	2
重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	6~10			30~40
硝酸(HNO_3)	18~20			
铬酐(CrO_3)	2~5			
苯并三氮唑($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$)		2.5~3		
碘化钾(KI)		2		
铬酸钾(K_2CrO_4)			20	
硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)			20	
氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$				0.5~1
pH		5~6	7~10	5~6
温度($^{\circ}\text{C}$)	15~25	15~25	20~90	10~30
时间(min)	0.05~0.1	2~5	1~3	0.5
电流密度(A/dm^2)			1	2~3

第六节 草酸盐处理

钢铁在含草酸盐的溶液中处理,表面能生成难溶的草酸盐膜。在普通钢中,草酸盐膜主要用作涂装的底层。在不锈钢及其含铬、镍等元素的高合金钢中,主要用作冷变形加工的前处理,作为润滑剂的载体。这类钢在进行草酸盐处理之前需进行特殊的表面清理措施,以除去其表面的氧化皮。这种氧化皮难以被一般酸洗溶液

所溶解,需用熔盐剥落法去除。熔盐的组成为:氢氧化钠 75%~82%,硝酸钾 15%,硼砂 3%~10%。

将钢材在温度为 480℃~550℃ 的上述熔盐中加热 10 min 后,立刻将其置入冷的流水槽中,此时已松散了的氧化皮会自表面上剥落,黏附的盐霜也一起溶去。但表面上仍会残留有在熔盐处理时由氧化皮转化而成的氢氧化物,可以在 60℃~85℃ 的 14% H_2SO_4 和 1.5% $NaCl$ 的溶液中处理 10 min 将其除去。

清除了氧化皮的高合金钢在碱液中除油后,可在含 14% HNO_3 和 1.5% HF 的溶液中,于室温下浸渍 10 min,使其表面光亮;然后在室温的 20% HNO_3 溶液中处理 5 min~10 min,使表面均匀钝化。此后,钢件经流动冷水彻底清洗便可进行草酸盐处理。表 8.6-1 是草酸盐处理的工艺规范。

表 8.6-1 草酸盐处理的工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
草酸($H_2C_2O_4$)	40	20	50	50
氯化钠($NaCl$)		125	25	20
醋酸锰[$Mn(CH_3COO)_2$]	5			
钼酸铵(NH_4MoO_4)			30	30
草酸铵[$(NH_4)_2C_2O_4$]		5		
磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)		10		
亚硫酸钠(Na_2SO_3)			3	
氟化钠(NaF)			10	10
六次甲基四胺-二氧化硫	6.2			
硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)				3
pH	1.1	1.6~1.7		
温度(℃)	66~77	45~55	60~70	45~55
时间(min)	1~5			1
适用范围	普通钢		不锈钢和镍铬钢	

注:六次甲基四胺-二氧化硫由摩尔比为 1:4 的六次甲基四胺与二氧化硫在一定温度下,经 30 h 的反应制得。

第九章 化学镀

化学镀又称无电解镀或自催化镀,是不用外电源,利用还原剂将溶液中金属离子还原沉积在具有催化作用的基体表面形成镀层的一种镀覆方法。因此,化学镀实质是一自催化、可控的化学还原过程,即还原反应只能在基体表面催化作用下进行,而在本体内不能发生。溶液不能自发分解,要具有稳定性。在基体表面还原沉积的金属也是反应的催化剂,因此能使反应持续地进行以形成一定厚度的镀层。调节溶液的组成、温度和 pH 可以控制氧化还原反应速度,即金属沉积的速度。

化学镀与电镀相比较具有如下优点:

- (1) 不使用外电源,设备简单。
- (2) 可以在导体、非导体上施镀。
- (3) 不受零件形状限制,镀层厚度均匀。
- (4) 镀层晶粒细密、孔隙率低、耐蚀性高、外觀光亮。
- (5) 某些镀层有特殊物理、化学和机械性能。

其缺点是:化学镀成本较高;镀液内氧化剂(金属离子)与还原剂共存,镀液稳定性差;而且沉积速度慢、温度较高、溶液维护比较麻烦、实用可镀金属种类较少。因此主要用于非金属表面金属化、形状复杂件以及需要某些特殊性能等不适合电镀的场合。

为保证化学镀过程正常进行,化学镀镀液中,除了要有沉积金属的盐类和还原剂外,还需要有稳定金属离子的络合剂,防止镀液自然分解的稳定剂,保证工艺条件稳定的 pH 调节剂,促进沉积的加速剂以及润滑剂、光亮剂等添加剂。

化学镀可以得到一些金属如镍、钴、铜、锡等及其合金镀层,也

较敏感；其中氨碱液(用氨水调节 pH 的溶液)在使用过程中，pH 变化过大，因此生产中这类溶液使用较少，其工艺规范见表 9.1-2。

另有一类在较低温度下工作的镀液——中低温化学镀镍溶液，主要用于塑料件、玻璃等表面镀覆。工艺规范见表 9.1-3。

表 9.1-1 酸性化学镀镍镀液工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7	8
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	21	80	35	25	21	23	30	
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)								30
次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	24	24	10	30	23	18	36	10
醋酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)		12	7	20				
羟基醋酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)				30				50
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)			10				1-	
氟化钠(NaF)					0.5			
酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)					0.5			
乳酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, 88%)(mL/L)	30				12.5	20	15	
丙酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$)(mL/L)	2				2		5	
苹果酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$)						15	15	
琥珀酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$)						12	5	
硼酸(H_3BO_3)		8						
氯化铵(NH_4Cl)		6						
氧化钼(MoO_3)(mg/L)							5	
铅离子(mg/L)	1			2	1	1		
硫脲 $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ (mg/L)				3				
pH	1.5	4.8~5.8	5.6~5.8	5.0	4.7	5.2	4.8	4~6
温度	95	93	85	90	97	90	90	88~98
沉积速度($\mu\text{m}/\text{h}$)	17	15~23	6.4	20	20	15	10	12.7
镀层磷含量(%)	8~9			6~8		7~8	10~11	

注：乳酸溶液需预先用碳酸氢钠中和至 pH=5 左右。

表 9.1-2 碱性化学镀镍镀液工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)			33	32			
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	15	30			21	21	24
次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	11	10	17	15	12	20	20
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	100		84	84	45		60
柠檬酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$		65				38	
硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)							38
硼酸(H_3BO_3)						40	
氯化铵(NH_4Cl)	50	50	50	50	30		
氢氧化铵(NH_4OH)(mL/L)				60	50		
pH	8.5~10	8~10	9.5	9.3	9~10	8~9	8~9
温度(°C)	90~95	90~95	88	89	78~82	90	90
沉积速度($\mu\text{m/h}$)	10	8				10~13	10~13

注：配方 1~5 用氨水调节 pH，配方 6、7 用氢氧化钠调节 pH，配方 3 用于铝合金直接化学镀镍。

表 9.1-3 中低温化学镀镍工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	25	30	10		20~30
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)				40~60	
次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	25	30	25	30~60	20~30
焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	50	60			
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)			20	60~90	10~15
三乙醇胺 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]$ (mL/L)		100	25		
氯化铵(NH_4Cl)					20~35
氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 30%)(mL/L)	30~50				
碳酸钠(Na_2CO_3)			4		

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5
羟基乙酸钾(KC ₂ H ₃ O ₂)				10~30	
pH	10~11	9.5~10.5	9.2	5~6	8.5~9.5
温度(℃)	65~70	30~35	45~50	60~65	40~50
沉积速度(μm/h)	15	10			

注：二乙醇胺兼有络合和调整 pH 作用。补加镍盐时，镍盐必须与其络合后再加入镀槽，否则会产生沉淀。

(二) 以硼氢化物和胺基硼烷作还原剂的化学镀镍

镍硼镀层熔点高，为 1450℃（镍磷层 890℃）；钎焊性能好，有优良高温钎焊性；电阻率低；镀层硬度可达 800 HV，耐磨性高于 Ni-P 镀层，尤其适合于不能承受热处理的基材（如塑料、高强铝合金等）作耐磨镀层用。

1. 用硼氢化物作还原剂的化学镀镍

用硼氢化物作还原剂的化学镀镍是在强碱性（pH>11）条件下进行的。工艺规范见表 9.1-4。

表 9.1-4 硼氢化钠作还原剂化学镀镍工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)	30	30	30	
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)				20
硼氢化钠(NaBH ₄)	0.6	1	0.5	2.3
乙二胺(C ₂ H ₈ N ₂)	60	15	60	
酒石酸钾钠(KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O)		40		10
焦亚硫酸钾(K ₂ S ₂ O ₅)		2		
硫叉乙酸	1			
氯化铅(PbCl ₂)			0.06	0.05
氟化钠(NaF)			3	
氢氧化钠(NaOH)	40	40	40	调 pH 至 12.5
pH	13.5~14		12	12.5

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4
温度(°C)	90~95	60	90~95	10~50
沉积速度($\mu\text{m}\cdot\text{h}$)	10	1		
镀层含硼量(%)			6~8	5~8

2. 用胺基硼烷作还原剂的化学镀镍

用二甲基胺基硼烷(DMAB)和二乙基胺基硼烷(DEAB)作还原剂,得到的镀层含硼量在0.5%~5%范围内。有些在次磷酸盐镀液中没有催化能力的金属,如银、铜、锡、锌、钛及不锈钢,在DMAB溶液中有足够催化能力。因此,不需要进行特殊的活化处理,即可自发进行化学镀镍过程。因工作温度低,主要用于塑料制品上。其工艺规范见表9.1-5。溶液pH范围宽,但pH过低胺基硼烷会分解。温度低于75°C,pH过高会引起胺基硼烷分解。

表9.1-5 胺基硼烷化学镀镍工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	50				25	
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)			24~50	30		30
乙酸镍 $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$		50				
甲基胺基硼烷 $[(\text{CH}_3)_2\text{NHEH}_2]$	3	2.5	3~4.8		4	
乙基胺基硼烷 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHEH}_2]$				3		3
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)		25		10		15
焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	100					
琥珀酸钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)				20	25	
乙酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)			18~37			5
乳酸($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 \cdot 88\%$)(mL/L)		25				
硫酸钠(Na_2SO_4)					15	
乙醇酸(羟基乙酸) (CH_2OHCOOH)(mg/L)						40

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3	4	5	6
异丙醇(C ₃ H ₈ O)(mL/L)				50		50
硫叉乙二酸(mg/L)		1.5				
润湿剂		0.1				
pH	10	7	5~5.5	5~7	5.0	8.5
温度(℃)	25	30~40	70~75	65	60	30
沉积速度(μm/h)			7~12	7~12		

(三) 工艺说明

1. 镀液的配制

(1) 按配方称量出各种药品。硼氢化钠用少量的氢氧化钠溶液溶解,二乙基氨基硼烷用甲醇或乙醇溶解,其余各固体药品用少量的蒸馏水(加热)溶解。溶解完全后在不断搅拌条件下,按下列顺序混合各种溶液。

(2) 混合络合剂溶液和缓冲剂溶液后,加入镍盐溶液。对于含氨水和氯化铵的碱性溶液,应将镍盐溶液和氯化铵溶液混合后,加入氨水至溶液呈深蓝色,再与络合剂溶液混合。

(3) 把除还原剂以外的各种溶液加入到上述溶液中。

(4) 进行化学镀时,缓慢地加入还原剂溶液。搅拌均匀后,用水稀释至规定体积。

(5) 用10% H₂SO₄ 或 NaOH, 或 1:4 氨水调 pH 至规定值,经过滤后即可使用。

2. 镀液组成和工艺条件的影响

化学镀镍镀液组成和工艺条件的影响如表 9.1-6 所示。

3. 操作维护注意事项

操作维护的注意事项如表 9.1-7 所示。

表 9.1 6 化学镀镍镀液组成和工艺条件影响

组成及 工艺条件	作 用	物 质	影 响 规 律
主盐	提供还原用的金属离子	镍盐、常用硫酸镍	① 主盐及还原剂浓度增加,沉积速度加快,达一定值后趋于稳定或下降 ② 主盐与还原剂比例 $Ni^{2+} : H_2PO_2^- = 1 : 5 \sim 10$ 时,沉积速度最快
还原剂	使金属离子还原	次磷酸盐、硼氢化物、二甲基胺基硼烷等	③ 浓度过高,则镀液稳定性下降 ④ 主盐一般控制在 $0.2 g/L \sim 0.55 g/L$
络合剂	酸性镀液中防止自发分解,调节沉积速度,碱性镀液中防止产生氢氧化镍沉淀	酸性镀液中常用柠檬酸、乳酸、苹果酸、琥珀酸等及其盐类,碱性镀液常用焦磷酸盐、铍盐	一般随络合剂浓度增加沉积速度降低,但乳酸、乙醇酸、琥珀酸、丙二酸等使沉积速度提高
稳定剂	抑制镀液自发分解	一些硫化物如硫脲,一些含氧化合物如 M_2O_3 , 一些重金属离子如 Pb^{2+} , Sn^{2+}	加入量为痕量,过高则引起沉积速度降低,甚至停镀
pH 与 pH 调节剂	调节 pH, 控制反应速度	调节剂如 NaOH, $NH_3 \cdot OH$	① 酸性镀液 pH = 3, 次磷酸盐还原反应才能进行; pH 增加,沉积速度加快; pH = 6 镀液易自发分解,一般控制在 1.0 ~ 3.0 之间
缓冲剂	防止镀液 pH 波动	缓冲剂为某些无机弱酸(或碱)及其盐,如 NH_4Cl 与氨水、硼酸、醋酸、硼砂与碳酸钠、乙二酸、琥珀酸等的盐类	② 碱性溶液 pH 范围较宽,但过高溶液稳定性降低 ③ pH 增加,镀层磷含量降低 ④ 一般新配制溶液控制在规范范围上限,旧溶液控制在下限
温度			① 温度升高,沉积速度提高,过高,则反应过快,易失控,一般在 $80^\circ C \sim 95^\circ C$ 之间 ② 温度升高,磷含量降低,镀层孔隙率增加

表 9.1-7 操作维护注意事项

因素	注意事项
工艺条件	<p>① 温度必须保持恒定并均匀,波动不超过±2℃,以保证镀层成分均匀,防止产生层状组织。最好采用间接加热(如在恒温浴中加热);如直接加热一定要有搅拌,防止局部过热引起自发分解</p> <p>② pH 要及时调整,调整时要降温并充分搅拌,加入稀释后的酸、碱或氨水</p>
材料添加	<p>主盐和还原剂消耗最快,要及时补充。添加的材料不得以固体形式直接加入,必须把溶液温度降低后将已溶解完全的溶液在搅拌条件下分别缓慢地加入。中低温镀液补加镍盐时,应先与氨水、三乙醇胺络合再加入</p>
镀液	<p>要定期或连续地过滤,去除镀液中沉淀物。定期用 1:1 的 HNO₃ 浸渍,以清除镀槽壁上沉淀的镍层。镀液用后过滤、降温保存</p>
装载量	<p>装载量过高或过低都会导致溶液不稳定,一般以 0.5 dm² L~1.5 dm² L 为宜,在工作温度下尽量不要空载</p>

二、化学镀镍基合金

化学镀镍基合金必须满足的条件是:主体金属镍对沉积过程起催化活性的作用,第二金属沉积决定于电位和对沉积过程的催化作用。即使本身没有催化作用,但也能通过电化学方式还原。因此难还原的金属只有少量能进入镀层,如铬;对镍沉积催化作用有毒性的金属如锡,只能极少量地进入镀层,其量限于不使主体金属的沉积停止。目前已有实际应用的镍基镀层是镍钴、镍铁、镍铜、镍钨等。

(一) 化学镀镍钴合金

1. 工艺规范

以次磷酸盐作还原剂,同时加入镍盐和钴盐,选择适当的络合剂,得到 Ni-Co-P 镀层。工艺规范见表 9.1-8。

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	Ni-Fe-P			Ni-Fe-B	
	1	2	3		
硼氢化钠(NaBH ₄)				1	
酒石酸钾钠(KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O)	30~100	75	30~50	40	
乙二胺(C ₂ H ₈ N ₂)				15	
尿素[CO(NH ₂) ₂]			10~60		
氢氧化钠(NaOH)				40	
氨水(NH ₄ OH, 25%)(mL/L)	280	350	调至 pH		
pH		11	8~10		
温度(℃)	75	75	90	60	20
沉积速度(μm/h)	6	9		3	0.5
镀层含铁量(%)	25	20	10~19	30	60
镀层含磷或硼量(%)	0.5~1.0	0.25~0.50	2	3	3

(三) 化学镀镍钨合金

在化学镀镍液中加入钨酸盐可得镍钨合金镀层。因镀层中含有钨,使其硬度、耐磨性和耐蚀性均高于镍磷镀层。经热处理可以进一步提高硬度和耐磨性。镀层主要用作电接触材料。制备镀层的工艺规范见表 9.1-11。

表 9.1-11 化学镀镍钨合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	Ni-W-P			Ni-W-B	
	1	2	3		
硫酸镍(NiSO ₄ · 7H ₂ O)	35	7	20		
氯化镍(NiCl ₂ · 6H ₂ O)				30	
钨酸钠(Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O)	26	35	30		
钨酸钾(K ₂ WO ₄)				10	
次磷酸钠(NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O)	10	10	20		
硼氢化钠(NaBH ₄)				1	

续表

溶液组成(g/L)与工艺条件	Ni-W-P			Ni	W	P
	1	2	3			
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	85	11	35			
酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)					40	
乳酸($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$)(ml/L)			5			
氯化铵(NH_4Cl)	50					
硫酸铵[(NH_4) $_2\text{SO}_4$]			30			
乙二胺($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$)					15	
氨水(NH_3OH , 25%)(ml/L)	60					
氢氧化钠(NaOH)					40	
Pb^{2+}						2 mg/l
pH	氨水调节 8.8~9.2	8.2	7			
温度(°C)	98	98	85		90	
沉积速度($\mu\text{m/h}$)	7				6	
镀层含钨量(%)	12~20	12~20	3.5		7	
镀层含磷或硼量(%)	2~6	2~6	1.1		3	

注: 1. 沉积速度随柠檬酸钠浓度降低, 钨酸钠浓度增加而增加。
2. 镀层中钨、磷含量随柠檬酸钠浓度提高而增加, 并随 pH 而变化。

(四) 化学镀其他镍基合金

1. 化学镀镍锡合金

对用次磷酸钠作还原剂的化学镀镍, 锡是有催化毒性的金属。锡的加入会使镍的沉积速度降低, 以至于停镀。因此, 进入镀层的锡量很少, 以使沉积过程能持续进行。镍锡合金层的主要功用是钎焊性能优于镍磷合金层, 并且随含锡量增加钎焊性能提高; 当含磷量相同时, Ni-Sn-P 在多种介质中的耐蚀性优于 Ni-P 镀层。其工艺规范见表 9.1-12。

表 9.1-12 化学镀镍锡合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	Ni Sn P			Ni-Sn-B
	1	2	3	
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)		15		10~30
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	35		20~30	
四氯化锡(SnCl_4)		26	15~25	
锡酸钠($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	3.5			
氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)				5~12
次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	10	60	25~40	
硼氢化钠(NaBH_4)				0.6~1.6
乳酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)		90	25~40	
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	85		15~20	
酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)			5~10	
氯化铵 $[(\text{NH}_4)\text{Cl}]$	50			
乙二胺($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)				80~170
氨水(NH_4OH , 25%)(ml/L)	60			
氢氧化钠(NaOH)				35~45
pH	8.8~9.2	4.5	4.5~5.5	
温度($^{\circ}\text{C}$)	98	90	85~92	90~95
沉积速度($\mu\text{m}/\text{h}$)		6	15	12~14
镀层含锡量(%)	2	3	2.3	5~10
镀层含磷量(%)		11	11.9	

2. 化学镀镍铌合金

这类镀层特点是熔点高。如含铌 46%，镀层熔点达 1700℃。铌对镍的沉积不具催化活性作用，但极易按电化学机制与镍共同沉积，如镀液中加入 1.5 g/L 铌酸钾，在镀层中含铌可达 46%。工艺规范见表 9.1-13。

表 9.1-13 化学镀镍铈合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	Ni-Re-P			Ni-Re-B
	1	2	3	
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	35	7		
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)			30	30
铈酸钾(KReO_4)	1.5	1.5	5~10	2.7
次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	10	10	10~35	
硼氢化钠(NaBH_4)				0.6
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	85	20		
乙二胺($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)				60
乙酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)			10~15	
氯化铵(NH_4Cl)	50			
氨水(NH_4OH , 25%)(mL/L)	60			
氢氧化钠(NaOH)				40
pH	8.8~9.2	8.2	5	
温度($^{\circ}\text{C}$)	98	98	90	90
沉积速度($\mu\text{m}\cdot\text{h}$)			3~13	1
镀层含铈量(%)	46		5~34	20
镀层含磷或硼量(%)	2		5~9	6

3. 化学镀镍铜合金

Ni-Cu-P 镀层系非磁性镀层, 韧性及导电性优于 Ni-P 镀层。含 6%Cu 的镀层, 硬度为 660 HV, 可用于计算机铝基磁盘的底层。制备工艺规范见表 9.1-14。

表 9.1-14 化学镀镍铜合金工艺规范

镀液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	20		
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)		43	50~70
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)		1	0.8~1.2
氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	1		

续表

镀液组成(g/L)与工艺条件	1	2	3
次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	20	20	10~20
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	50	40	30~70
氯化铵(NH_4Cl)	40		
乙酸铵(NH_4AC)		35	30~50
氨水(NH_4OH , 25%)(ml/L)	30	调 pH 至 6.5~8.5	10~15
pH	8.9~9.1	6.5~8.5	7~7.5
温度(℃)	90	70~90	85~95
沉积速度($\mu\text{m}/\text{h}$)			18~25
镀层含铜量(%)	22	6~8	7
镀层含磷量(%)	5~7	6~12	3

第二节 化学镀铜

化学镀铜在化学镀中的地位仅次于化学镀镍。化学镀铜层导电、导热性强,可焊性、延展性好。化学镀铜层通常很薄($0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$),也可以较厚($1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$),主要用于非导体,如塑料表面金属化,印制电路板连接孔的金属化以及电子仪器的电磁屏蔽镀层。

铜的电极电位为+0.52 V,较镍易还原。常用甲醛作还原剂,常用络合剂是酒石酸盐和 EDTA 二钠盐。前者成本低,但镀液稳定性差,镀层韧性不好;后者成本高,但稳定性好,性能好,因此两者常组合使用。

一、工艺规范

化学镀铜工艺规范如表 9.2-1 所示。

二、工艺说明

(一) 溶液中各组分的作用和影响

(1) 铜盐 一般都用硫酸铜,其浓度增加沉积速度增加,但镀液不稳定性增加。

(2) 还原剂 甲醛是最常用的还原剂,其他如胼、硼氢化物、次磷酸盐等用得很少。甲醛只有在碱性条件下($\text{pH}=11\sim 13$)才具有还原能力,甲醛浓度愈高沉积愈快,但镀液不稳定性增大。

(3) 络合剂 为防止在碱性条件下析出 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,加入络合剂形成铜的络离子。EDTA 二钠盐和酒石酸钾钠组合使用,镀液稳定性好,镀层性能好。

(4) 稳定剂 主要选用与一价铜离子 Cu^+ 络合能力强的络合剂,如亚铁氰化钾、 α, α' -联吡啶、氰化物、硫氰化物等,防止 Cu_2O 的生成。

(5) pH 调整剂 氢氧化钠保证甲醛作还原剂所必须的碱性条件。随氢氧化钠增加,沉积速度增加,而后趋于稳定。

(6) 其他添加剂 甲醇可阻止甲醛自身氧化还原反应。

(二) 镀液配制

(1) 各种固体药品分别用适量的水溶解,难溶的物质(如 α, α' -联吡啶)加热溶解或用乙醇溶解。随后在搅拌条件下,按下列顺序充分混合各种溶液。

(2) 混合铜盐溶液和络合剂溶液。

(3) 在混合液中缓慢加入氢氧化钠溶液;或按配方用氢氧化钠溶液调整 pH 至规定值。

(4) 加入稳定剂及其他添加剂溶液,混合均匀后,用蒸馏水调至规定体积。

(5) 使用前将溶液过滤,加入甲醛溶液。

(三) 操作维护注意事项

(1) 温度 温度升高沉积速度增加,镀液稳定性降低。因此,加稳定剂和强络合剂的镀液可在较高温度下工作,但一般不宜超过 75°C ,并要防止局部过热。

(2) pH pH 愈高甲醛还原能力愈强;但 pH 过高溶液易自发分解。pH 一般控制在 $11\sim 13$ 。施镀时,要及时补充氢氧化钠溶液,保持溶液 pH 在规定范围内。溶液不使用时可用稀硫酸把 pH 调至 $9\sim 10$,降低甲醛还原能力;使用前,再用氢氧化钠溶液调整 pH。

(3) 搅拌 镀铜溶液浓度低,因此搅拌可使沉积反应加快。用压缩空气搅拌还可防止 Cu_2O 形成,提高溶液稳定性。

(4) 过滤 采用定期或连续过滤除去溶液中铜粉或其他杂质。及时清除槽壁上的金属沉积物。

(5) 装载量 溶液装载量不宜过大,否则施镀时反应过于剧烈易导致溶液分解,一般控制在 $2\text{ dm}^2/\text{L}\sim 3\text{ dm}^2/\text{L}$ 。

第三节 化学镀银

化学镀银是工业上最早应用的一种化学镀,曾广泛用于制作保温瓶胆和镜子。银镀层反射率高,导电、导热性能优良、可焊性好;但银是贵金属,而化学镀银溶液因稳定性差,基本上只使用一次。因此,目前主要用于电子、光学和国防工业中。如制作反射率极高的反光镜、高导电性的塑料件以及用于某些难以电镀、形状复杂的非导体零件,如波导管等。

银的电极电位是 $+0.8\text{ V}$, 极容易还原。常使用甲醛、葡萄糖等弱还原剂。

一、工艺规范

化学镀银液稳定性很差,因此分别配制银盐(A)和还原剂(B)两种溶液,其工艺规范见表9.3-1。用二甲基胺基硼烷作还原剂的镀液配方见表9.3-2。

表 9.3-1 化学镀银工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件		1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	硝酸银(AgNO ₃)	60	16	20	10	60	25	10	19	25
	氢氧化钠(NaOH)	42								
	氢氧化钾(KOH)		8		20					
	氨水(NH ₄ OH, 25%)(mL/L)	适量	适量	适量	12	60	50	适量	适量	100
B	葡萄糖(C ₆ H ₁₂ O ₆)	15			40					
	酒石酸(C ₄ H ₆ O ₆)	4								
	酒石酸钾钠 (KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O)		30	100						
	甲醛(HCHO, 38%) (mL/L)					65			71	
	硫酸脒(N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄)						9.5	20		
	二乙醇胺 [N(C ₂ H ₅ O) ₂](mL/L)								7	8
	乙二醛(C ₂ H ₂ O ₂) (mL/L)									20
	氢氧化钠(NaOH)							5		
	氨水(NH ₄ OH) (mL/L)						10			
	乙醇(C ₂ H ₅ OH) (mL/L)	100								
温度(°C)	15~20	10~20	10~15	5~20	15~20	室温	室温	室温	室温	
时间(min)		10	10							
A、B液体积比	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	

注: 配方1~6为浸镀液, 7~9为喷镀液。

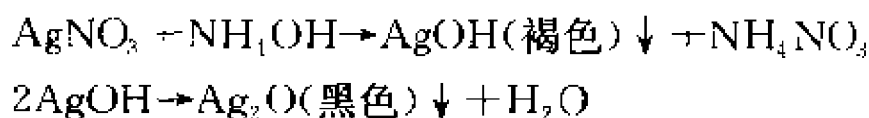
表 9.3 2 用二甲基胺基硼烷作还原剂的化学镀银工艺规范

溶液组成(g·L)与工艺条件	参 数
银氰化钠[NaAg(CN) ₂]	1.83
氰化钠(NaCN)	1.0
二甲基胺基硼烷[(CH ₃) ₂ NBH ₃]	2.0
硫脲[CSC(NH ₂) ₂]	0.25×10 ⁻⁴
氢氧化钠(NaOH)	0.75
温度(℃)	60
沉积速度(μm·h)	1

二、镀液的配制

(一) 银盐溶液

- (1) 用适量的蒸馏水分别溶解硝酸银和氢氧化钠(钾)。
- (2) 边搅拌边缓慢地把氨水加到硝酸银溶液中,直至产生沉淀。其反应为



继续滴加氨水,使沉淀完全溶解,再过量滴加 2~3 滴,其反应为



(3) 如配方中有氢氧化钠(钾),向上述沉淀物刚好溶解的溶液中,边搅拌边加入氢氧化钠(钾)溶液,又形成沉淀;再滴加氨水,使溶液清澈透明后过量滴加 2~3 滴氨水。

(4) 加蒸馏水至规定体积,放入褐色玻璃瓶避光密封保存。

(二) 还原剂溶液

(1) 葡萄糖与酒石酸还原液,如配方 1。在 1 L 蒸馏水中依次

溶解葡萄糖和酒石酸,煮沸 10 min,冷却后加入乙醇。

(2) 普通还原液,如配方 2、3、4。用适量蒸馏水溶解葡萄糖或酒石酸钾钠。完全溶解后,加蒸馏水至规定体积。

(3) 醛类与二乙醇胺还原液,如配方 8、9。边搅拌边把二乙醇胺加到适量的蒸馏水中,再加入甲醛或乙二醛和余下的蒸馏水。

还原液要避光保存。使用时,将银液与还原液按规定的容积比混合。

(三) 以二甲基胺基硼烷作还原剂的溶液

以二甲基胺基硼烷作还原剂的溶液配制步骤如下。

(1) 各固体药品分别用少量蒸馏水溶解。

(2) 混合银氰化钠溶液和氰化钠溶液。

(3) 将氢氧化钠溶液加到(2)液中。

(4) 边搅拌边缓慢地向(3)液中加入二甲基胺基硼烷溶液。

(5) 用蒸馏水稀释至规定容积,过滤后使用。

三、工艺说明

(一) 镀液组成和工艺条件的影响

(1) 主盐 一般用硝酸银。沉积速度和镀层厚度随其浓度增加而增加,但不利于溶液稳定性。

(2) 络合剂 用氨水形成银氨络离子溶液。氨水浓度增加溶液稳定性提高,但过高则降低沉积速度,氰化钠作络合剂,浓度低、沉积快,但稳定性差。

(3) 添加剂 氢氧化钠是速度调节剂。它的浓度增加沉积速度提高,但过高则会促进溶液分解。

(4) 还原剂 还原剂的能力从大到小的顺序是甲醛、葡萄糖、酒石酸盐。但甲醛作还原剂会使镀层晶粒粗大、反射率低、结合力较差(8 MPa);酒石酸盐所得的镀层结合力强(16 MPa~20 MPa);葡萄糖价格低廉,镀层质量好,但操作较烦琐。提高还

原剂浓度可增加沉积速度。

(5) 温度 温度高沉积快,温度低稳定性好,一般在室温或低于室温施镀。

(二) 注意事项

(1) 镀液最好在配制后立即使用。如果需要存放,应密封避光在低温下保存。防止因银盐溶液水分蒸发,可能在器壁上形成易爆炸的雷银(AgN , AgNH_3 等的混合物)。

在使用过的废旧溶液中加入盐酸,以生成氯化银沉淀,可避免雷银的生成,同时把银回收。

(2) 化学镀银镀液稳定性差,只能使用一次。因此,银盐溶液和还原剂溶液必须在使用前才混合,同时应尽量提高装载量。

(3) 化学镀银层在空气中易氧化变色。镀银后工件应立即清洗,及时进行电镀或涂有机保护膜。

第四节 化学镀金

化学镀金因其工艺较物理沉积和电镀简单,因而近年来发展较快。化学镀金层厚度一般不超过 $1\ \mu\text{m}$ 。镀金层化学稳定性高、不易氧化,导电性、耐磨性、焊接性能极好,是理想的电接触材料。主要用于电子元器件上,如半导体的管芯、管座。金的薄膜能透过可见光,能反射红外线和无线电波,因此也用于光学仪器上,如制作光线选择过滤器。

一、工艺规范

化学镀金工艺规范如表 9.4-1 所示。

表 9.4-1 化学镀金工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
氰化金钾 [KAu(CN) ₂]	28			2	2			6	3	
金氯酸 (HAuCl ₄)		10	5.4			3	1			
三氯化金 (AuCl ₃)										25
甲醛 (HCHO, 37%) (mL/L)						10				40
次磷酸钠 (NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O)				10	2					
硼氢化钾 (KBH ₄)								22	3	
N, N'-乙基苯胺钠 (C ₁₀ H ₁₄ NNa)	75									
葡萄糖 (C ₆ H ₁₂ O ₆)							10			
水合肼 (N ₂ H ₄ · H ₂ O)		90	90							
柠檬酸钠 (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O)				50						
柠檬酸铵 [(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇]					50					
柠檬酸 (C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O)	60									
钨酸 (H ₂ WO ₄)	15									
亚硫酸钠 (Na ₂ SO ₃)		202								
亚硫酸氢钠 (NaHSO ₃)			104							
碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)						30	30			65
氯化铵 (NH ₄ Cl)		81	81	75	75					
氯化镍 (NiCl ₂ · 6H ₂ O)					2					
氢氧化钠 (NaOH)	16									
氢氧化钾 (KOH)								11	11.2	
邻苯二甲酸钾 (C ₈ H ₄ K ₂ O ₄)	25									
氰化钾 (KCN)								13		
环己胺 (C ₆ H ₁₁ NH ₂)		130	130							
氯化铅 (PbCl ₂)									0.5	
pH	5~6	8		7.0~7.5	5~6					

续 表

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
温度(℃)	85~93	85	85	92~95	煮沸	8	10	75	70	
沉积速度($\mu\text{m}/\text{h}$)		3.8	2.5~5.0	4~5				0.7		

注：配方1适合于镍、钴基材。配方2、3适合于镍基材，配方4、5适合于铜及铜合金基材。配方6、7适用于制造光线选择滤波器。配方8、9适用硼氢化钾作还原剂，可得金层纯度极高，适用于一般基材。配方10可用于大型零件喷镀金层用。

二、工艺说明

(一) 镀液的配制

(1) 用氯化金(AuCl_3)作金盐的化学镀金液，需要分别配制金液和还原液。如配方10，金盐溶液组成为金盐、25 g 碳酸钠，还原溶液组成为甲醛，40 g 碳酸钠，分别配制。

(2) 一般镀金液的配制过程如下。

- ① 用适量蒸馏水分别溶解各种固体药品。
- ② 将金盐溶液与络合剂溶液混合。
- ③ 在②液中加入还原剂溶液。
- ④ 在③液中加入缓冲剂、稳定剂溶液。
- ⑤ 加蒸馏水至规定体积，过滤。

(二) 影响沉积速度的主要因素

影响溶液沉积速度的主要因素有以下几点。

(1) 提高金盐和还原剂浓度可提高沉积速度，但溶液稳定性变差。

(2) 增加络合剂、缓冲剂含量降低沉积速度，但提高溶液稳定性。

(3) 提高溶液温度会加速沉积反应，但过高则会使镀液稳定性降低。

第五节 化学镀钴

化学镀钴层具有很强的磁性能,且随工艺规范的改变磁性能可在较大范围内变化。如 Co - P 镀层通常是硬磁的(矫顽力在 16 000 A/m~80 000 A/m),也可以是软磁的(80 A/m~800 A/m)。因而在电子工业、计算机工业中磁性记录材料等方面得到应用。

钴的标准电位是 -0.28 V,钴离子还原比镍离子稍困难。因此,用次磷酸钠作还原剂只有在碱性镀液中才有较高的沉积速度。

一、化学镀钴

(一) 工艺规范

化学镀钴工艺规范见表 9.5-1。要得到有一定矫顽力的磁性镀层,其工艺规范可参见表 9.5-2。

表 9.5-1 化学镀钴工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)		28		23	29				
氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	27		30			7.5	20~25	12	14
次磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	9	20	20	20	20	3.5			
硼氢化钠(NaBH_4)							0.6~1		
盐酸肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$)								105	
水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)									90

续表

溶液组成(g/L) 与工艺条件		2	3	4	5	6	7	8	9
柠檬酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	90	60	100			27			206
氯化铵(NH_4Cl)	45		50			12.5	1~5		
硫酸铵 [(NH_4) ₂ SO_4]				50	66				
酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)				140				112	
硼酸(H_3BO_3)		30							
焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)					106				
乙二胺($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)							50~60		
氢氧化钠(NaOH)							4~40		
亚硝酸(H_2SeO_3)							0.003~ 0.3		
十二烷基硫酸钠						0.015			
pH	7.7~8.4	7	9~10	9~10	10	8.2		11	11.5~12
温度(°C)	75	90	90~92	90	70	80	60	90	92~95
沉积速度($\mu\text{m}\cdot\text{h}$)	0.3~2	10	3~10	5				6	1

注：以次磷酸盐作还原剂的配方1~6，得含磷为0.5%~6%的钴磷镀层。

表 9.5-2 获得不同磁性镀层的工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	<8 000 (A·m)	8 000~16 000 (A·m)	16 000~32 000 (A·m)	32 000~48 000 (A·m)	>48 000 (A·m)
硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	<9.5	14~20	20~28	14~20	9.5
次磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	>21	21	21	21	26.5

和钴钨镀层。工艺规范见表 9.5-2。镀层沉积速度随 Ni^{2+} 、 Ni^{2+} + Co^{2+} 比值增加而增加, 比值达 0.3 以后趋于稳定, 沉积速度随钨酸钠含量增加而降低。影响磁性的因素有:

(1) Na_2WO_4 的浓度小于 0.02 mL/L, 矫顽力随浓度增加而增加; 浓度在 0.02 mL/L~0.04 mL/L, 矫顽力随其增加而降低; 达 0.04 mL/L 以后, 不随其而变。

(2) 基材为铜和 1 μm 厚镍磷镀层, 角形比分别为 0.6 和 0.78。

(五) 化学镀钴锌合金

镀层厚 2.5 μm 时, 矫顽力为 85 940 A/m, 角形比 0.6~0.7, 优于 Co-P 镀层(矫顽力为 1 600 A/m~4 000 A/m)。工艺规范见表 9.5-2 所示。

化学镀钴锌要注意以下几点工艺说明。

(1) ZnSO_4 浓度对沉积速度的影响 ZnSO_4 浓度影响与 pH 有关。pH=7.5~8, 沉积速度随 ZnSO_4 浓度增加而降低, 达 1.5 g/L 以后, 下降趋势缓慢; pH>8.5, 沉积速度与 ZnSO_4 浓度无关。

(2) ZnSO_4 浓度对镀层组成影响 ZnSO_4 浓度增加, 镀层锌含量增加, 磷含量降低。镀液 pH 愈高, 变化幅度愈大; 当 pH \geq 10, 镀层锌含量最高为 11%。

(3) 镀层磁性影响因素 ① pH=7.5 时, ZnSO_4 浓度对矫顽力、角形比没有影响。pH=8.5~10 时, 随 ZnSO_4 浓度增加而矫顽力增加, 当浓度达 0.4 g/L~1 g/L 时, 矫顽力最大, 为 80 000 A/m~85 940 A/m, 而后则降低。② pH=7.5, 矫顽力随膜厚增加而下降, 膜厚达 2 μm 以后趋于一定值; pH=9, 矫顽力随厚度增加急剧增加, 膜厚达 0.6 μm 时超过 80 000 A/m, 而后趋于稳定。

(六) 化学镀其他钴基合金

化学镀其他钴基合金的工艺规范见表 9.5-2。化学镀钴铈合金的矫顽力随膜厚增加而增加, 且可得到高的剩磁。

表 9.5.2 化学镀钴基合金工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	Co-Fe	Co-Ni	Co-W	Co-Ni-W	Co-Zn		Co-Re	Co-Cu	Cr-Mo
					1	2			
硫酸钴(CoSO ₄ ·7H ₂ O)	25	17	30	0~28	7.5	3	20	25~30	
氯化钴(CoCl ₂ ·6H ₂ O)	硫酸亚铁 0~20	硫酸镍 11	钨酸钠 30	钨酸钠 0~33 硫酸镍 0~28	氯化锌 1	硫酸锌 1.6~3.2	硫酸铜 1.2	钼酸铵 0.004~0.01	
第二金属盐	40	25	20	21	3.5	2	20	15~20	
次磷酸钠(NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O)	30		80			9	80	80~100	
柠檬酸钠 C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O					20				
柠檬酸(C ₆ H ₈ O ₇ ·7H ₂ O)		31			0~0.002	3			
硫氰化钾(KSCNS)		54							
硼酸(H ₃ BO ₃)		60							
丙二酸(C ₃ H ₂ O ₄)				133					
苹果酸(C ₄ H ₆ O ₅)				66					
琥珀酸(C ₄ H ₄ O ₄)									
丙二酸钠[CH ₂ (COONa) ₂]	40	13	50		12.5			10~50	
硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₄]			60					35	
氯化铵(NH ₄ Cl)									
氨水(NH ₃ ·H ₂ O, 25%) (mL/L)									至 pH
葡萄糖(C ₆ H ₁₂ O ₆)				90					
pH	8.1~10.1	8.9~9.3	8.9	9	8.2	8.5~10	8~9	8.9~9.1	9~9.5
温度(°C)	80±1	75~85	95	85	80	93	95	90	85~90
沉积速度(μm/h)	10							5	5
镀层含合金元素量(%)	0~25		9				97	23	1
镀层含磷量(%)	0.3~4.8		4				2	2~3	3

第六节 化学镀钯及其合金

化学镀钯及其合金镀层主要用于电子工业中电接触件和连接器、代替镀金层或作镀金层与其他金属之间的扩散阻挡层,以延长镀金层的使用寿命。

由于钯的催化活性强,可以用胼、次磷盐作还原剂进行自催化沉积。

一、工艺规范

化学镀钯及合金镀液工艺规范如表 9.6-1 所示。

表 9.6-1 化学镀钯及合金镀液工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	Pd					Pd-Ni	Pd-Co
	1	2	3	4	5		
氯化钯(PdCl ₂)	4		5	2	10	2	2
氯化四铵钯[Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂]		7.5					
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)						1	
氯化钴(CoCl ₂ ·6H ₂ O)							0.5
次磷酸钠(NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O)				10	100	11	11
胼(N ₂ H ₄)	0.3	32	0.3				
乙二胺(C ₂ H ₈ N ₂)					30		
EDTA 二钠(C ₁₀ H ₁₄ O ₈ N ₂ Na ₂)	34	8	20				
氯化铵(NH ₄ Cl)				27		30	27
柠檬酸钠 (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O)							2
氨水(NH ₄ OH, 25%)(mL/L)	350	280	100	160		180	160
盐酸(HCl, 37%)(mL/L)				4		4	
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)			30				

第七节 化学镀锡及锡铅合金

化学镀锡及锡铅合金是一种有一定耐蚀能力的可焊性良好的镀层。主要用于电子元件及印刷线路板上作钎焊性镀层。

一、工艺规范

化学镀锡及锡铅合金的工艺规范如表 9.7-1 所示。

表 9.7-1 化学镀锡及锡铅合金工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	Sn						Sn-Pb	
	1	2	3	4	5	6	1	2
氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	18	75	20	40	30	30	16~20	16~20
氯化铅(PbCl_2)							8~10	8~9
三氯化钛(TiCl_3)	5							
次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)		95	90	120	25	16	60~80	
氯化铵(NH_4Cl)								55~60
柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	100	195						
EDTA二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$)	30							
氨基三乙酸(NTA)($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$)	38							
硫脲[$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$]			75	150	60	200		
硫酸(H_2SO_4 , 98%) (mL/L)				40		25		
盐酸(HCl , 37%) (mL/L)			80		50	25		
十二烷基氯吡啶($\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{ClN}$)			1	1				
氟钯酸钾(K_2PdF_6)					1			
氢氧化钠(NaOH)		154						
硫氰化钾(KCNS)								45~55
乙酸铵($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$)								5~10

续 表

溶液组成(g/L)与工艺条件	Sn						Sn - Pb	
	1	2	3	4	5	6	1	2
稳定剂①							130~150	60~80
添加剂②							1	
pH	9						1.2	2
温度(°C)	80	75	38	38	70	70	70~80	55~65
沉积速度($\mu\text{m}\cdot\text{h}$)							较快	较慢

注：①、②由浙江苏岩荧光化学厂生产。

二、工艺说明

配方 1 中,三氯化钛为还原剂。溶液配制时,用蒸馏水加热溶解柠檬酸钠、EDTA 二钠盐和氨基三乙酸。完全溶解后,加入氯化亚锡,使其完全溶解,并保持在室温。把三氯化钛溶解在 20%~30% HCl 中,与上述溶液混合;用稀氨水调 pH,过滤,除去沉淀物即可使用。

第八节 化学复合镀

化学复合镀是在化学镀液中加入非水溶性固体微粒,使微粒与金属共同沉积在基材上的镀覆工艺,所得的镀层为化学复合镀层。

化学复合镀兼有化学镀与复合电镀的特点。与复合电镀相比,具有镀层厚度均匀、平滑、致密;镀层中微粒分布均匀以及可使用比复合电镀液低的微粒浓度得到相同成分的复合镀层等特点。化学复合镀最大的问题是微粒对化学镀液稳定性的影响。

原则上,能进行复合电镀的主体金属和固体微粒都适合于化学复合镀。但目前研究最多且已在工业上应用的只有化学复合镀镍。化学复合镀镍基耐磨镀层的硬度和耐磨性高于化学镀镍层。经热处理后,耐磨性比复合电镀镍高, Ni - P - SiC 耐磨性是 Ni - P 镀层的 15~20 倍。化学复合镀镍基自润滑镀层有良好的自润滑特性,摩擦系数低,减摩性能好。化学复合镀镍已成功地应用在机械、电子、汽车工业中,如用于模具、量具、动摩擦件,用于电连接器上,延长了使用寿命。

化学复合镀中使用的固体微粒必须满足的要求是对主体金属沉积没有影响,即不具有催化活性作用,否则会引起镀液自发分解;也不具有催化毒性作用。制备复合化学镀层必须满足的其他条件(包括微粒要满足的其他要求和处理工艺)与复合电镀基本相同。

镀液中微粒含量愈高镀层中微粒含量也愈高。一般镀液中微粒的含量应是镀层中共析量的 10 倍左右。可以通过镀液组成调节镀层中微粒所占的比例。镀液中微粒的体积分数可达 5%,实用的化学复合镀层中微粒体积分数为 20%~30%,微粒粒度在 $1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ 范围内,膜的厚度约 $12\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$ 。

一、工艺规范

化学复合镀镍基耐磨镀层和镍基自润滑镀层工艺规范见表 9.8-1 和表 9.8-2。

表 9.8-1 化学镀镍基耐磨复合镀工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	Ni-P-SiC		Ni-P-Al ₂ O ₃	Ni-P-ZrO ₂	$\frac{\text{Ni-P-TiO}_2}{2}$		Ni-P-TiN	Ni-B-Al ₂ O ₃
	1	2			1	2		
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	25		21		20		21	35
氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)								
次磷酸钠(NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O)	20		24		25		24	0.8
硼氢化钾(KBH ₄)	5				6			
乙酸(CH ₃ COOH)	10				10			
乙酸钠(NaCH ₃ COO·3H ₂ O)								
乙酸铵(NH ₄ CH ₃ COO)			12				2	
丙酸(C ₃ H ₆ O ₂)(mL/l)			2.2				30	
乳酸(C ₃ H ₆ O ₃ , 88%)(mL/l)			30					5.8
乙二胺[(NH ₂) ₂ (CH ₂) ₂]								
氟化钠(NaF)	0.2		2.2					12
氢氧化钠(NaOH)								
硫脲[CS(NH ₂) ₂]	0.03						0.03	稳定剂适量
Pb ²⁺				0.002				
微粒名称	SiC	SiC	Al ₂ O ₃	Zr ₂ O ₃	TiO ₂	TiO	TiN	Al ₂ O ₃
微粒含量(g/L)	5-10	10	10	6	20-10-30	10-20	10	10
pH	4.5		1.1~4.6			4.4	4.5	12.7-13.2
温度(°C)	85~90	93~95	83~93	93	83	96	92	75~83
镀层中微粒含量(%重量)	3	5.2	4.5~5	3~5	13	11~14	20(Vol)	1~5

表 9.8 2 化学镀镍基自润滑复合镀工艺规范

溶液组成(g/L)与工艺条件	Ni-P-PTFE		Ni-P-MoS ₂	Ni-P-(CF ₂) _n
	1	2		
硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	20	25	24	30
次磷酸钠(NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O)	38	15	25	10~15
乙酸钠(NaCH ₃ COO·3H ₂ O)		20		16
柠檬酸钠(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O)		15		15
丙酸(C ₃ H ₆ O ₂)(mL/L)	2		10	
乳酸(C ₃ H ₅ O ₃ , 88%)(mL/L)	20		络合剂 A	18
苹果酸(C ₄ H ₆ O ₄)	5		络合剂 B	12
氟化钠(NaF)				2
阳离子表面活性剂			0.02	
非离子表面活性剂(mL/L)			1~1.5	
专用表面活性剂	12.5	1.5		
分散剂				0.5~1
硫脲[CS(NH ₂) ₂]	0.001	0.001		0.001~0.003
Pb ²⁺			0.005	
微粒名称	PTFE60%	PTFE60%	MoS ₂	氟化石墨
微粒粒度(μm)		0.1~0.8	1~7	1
微粒含量(g/L)	5 mL/L	2.5 mL/L	15	30
pH	4.5~5.0	4.5~5.0	1~6	1.4~1.8
温度(℃)	85~90	80~90	86~88	85~95
镀层中微粒含量(%Vol)	24±6	4.5~5.5 (%wt)	6~8	9

注: PTFE60%为含聚四氟乙烯 60%的悬浮液。

二、工艺要求

影响复合化学镀层中粒子的含量与镀层性质的因素(除电流密度外)与复合电镀基本相同。为保证镀液有足够的稳定性,还应强化下列措施。

(1) 镀前严格清洗固体微粒,去除污染和沾上的有催化活性的物质。

(2) 使用石墨一类多孔、比表面积大的固体微粒时,因微粒的吸附作用,必须适当地补充稳定剂。

(3) 要定期或连续地过滤溶液,以去除溶液中可能产生的微粒团或从镀层上脱落下来的微粒。及时清除容器、挂具、搅拌器叶片上的沉淀物。

第九节 化学镀工艺

为保证镀层质量及与基体有良好的结合,化学镀工艺包括化学镀前处理、化学镀以及化学镀后处理。

一、化学镀前处理

根据基体材料的催化活性和电位,在化学镀前工件要进行不同的前处理。按照催化活性不同,可把基体材料分为有催化活性、无催化活性和催化毒性三类。这种分类与镀液的 pH 和使用的还原剂有关。如在次磷酸盐化学镀镍溶液中,铜属于无催化活性材料,而在硼氢化钠镀镍溶液中,铜却是有催化活性材料。下面以次磷酸盐化学镀镍为例,讨论三类材料不同的前处理。

(一) 有催化活性的材料

如镍、铂、铑等。经除油、去锈等一般前处理后即可进行化学镀镍。

(二) 无催化活性的材料

可分为以下三类:

1. 比镍活泼的金属

如铁、铝、不锈钢、钛等,这些金属浸入镀液后,因电位比镍负,可以通过置换反应在表面沉积一层有自催化作用的镍。因此,铁能够直接进行化学镀镍。而铝、不锈钢等因表面存在氧化膜,影响镀

层结合力。为保证足够的结合强度,在化学镀镍前要采取适当的活化处理。如铝及其合金要二次浸锌,不锈钢采用预镀镍处理等。

2. 比镍稳定的金属

如铜、银、金等,它们不能通过置换析出镍,要通过触发处理在表面沉积有催化活性的镍或钯。触发方式有:

(1) 电偶触发。工件在镀液中与铁、铝等金属接触,因电偶触发而沉积镍。

(2) 阴极脉冲触发。镀液中工件接阴极、镍板作阳极,加瞬时电流(电压 1 V~2 V、时间 30 s~60 s),镀上--薄层镍。

(3) 浸氯化钯溶液。浸渍后工件表面有一层钯,起催化作用。触发处理后进行化学镀镍。

3. 非金属材料

与电镀一样,要经过粗化、敏化、活化工序才能进行化学镀镍。

(三) 催化毒性材料

如铅、锡、铋等,这类材料如进入溶液会阻滞化学镀镍过程,甚至停镀,因此要预镀铜(并作触发处理)或预镀镍后才能进行化学镀镍。

二、化学镀工艺流程

常用材料化学镀工艺流程如表 9.9-1 所示。

表 9.9-1 常用材料化学镀工艺流程

基 材	工 艺 流 程
碳钢和 低合金钢	<p>普遍采用化学镀镍</p> <p>① 化学镀镍 化学除油→水洗→酸蚀→水洗→电化学除油→弱腐蚀→水洗→化学镀镍→水洗→干燥→镀后处理</p> <p>② 化学镀钴(银) 化学镀镍→水洗→化学镀钴(银)</p> <p>③ 化学镀钯 流程同化学镀镍</p>

续 表

基 材	工 艺 流 程
不锈钢 和高合 金钢	化学镀镍 化学除油→水洗→酸蚀→水洗→电化学除油→弱腐蚀(阴极电解)→水洗→预镀镍→水洗→化学镀镍→水洗→干燥→镀后处理
铝合金	多数采用化学镀镍,而后电镀铜、镍等。 ① 化学镀镍 化学除油→水洗→酸蚀→水洗→一次浸锌→水洗→退除锌层→水洗→二次浸锌→水洗→化学镀镍→水洗→干燥→镀后处理 ② 化学镀铜(银、金) 化学镀镍→水洗→化学镀铜(银、金) ③ 化学镀钴 化学除油→水洗→酸蚀→水洗→化学镀锌→水洗→镀后处理
铜和铜 合金	可直接化学镀银、金、钯 ① 化学镀银、金、钯等 化学除油→水洗→酸蚀→水洗→化学镀→水洗→干燥→镀后处理 ② 化学镀镍、钴 化学除油→水洗→酸蚀→水洗→触发处理→水洗→化学镀→水洗→干燥→镀后处理
镁和镁 合金	化学镀镍 化学除油→水洗→酸蚀→水洗→浸锌→水洗→预镀铜→水洗→触发处理→水洗→化学镀→水洗→干燥
铅、锡、 铋、铈等	化学镀镍 电镀铜→水洗→氟化钡活化→水洗→化学镀镍
非金属 材料	① ABS 塑料:多数采用化学镀铜或镀镍,作为电镀的导电层 化学镀铜 化学除油→水洗→化学粗化→水洗→敏化→水洗→银氨或胶体钯活化→水洗→还原→水洗→化学镀铜 化学镀镍 化学除油→水洗→化学粗化→水洗→预浸→水洗→胶体钯活化→回收→水洗→解胶→水洗→化学镀镍 ② 聚四氟乙烯 化学镀铜(镍) 喷砂→化学除油→水洗→化学粗化→水洗→胶体钯活化→回收→水洗→解胶→水洗→化学镀铜(镍) 化学镀银 喷砂→化学除油→水洗→化学粗化→水洗→敏化→水洗→化学镀银

(三) 提高镀层硬度的热处理

化学镀镍层为得到最高硬度值通常采用 400°C、1 h 的热处理。400°C 和 400°C 以上热处理时间对硬度的影响列于表 9.9-4 和表 9.9-5。

表 9.9-4 400°C 热处理保温时间对硬度的影响

含磷量(%)	镀态硬度 (HV ₁₀₀)	经不同时间(h)热处理后的硬度(HV)				
		1/4	1/2	1	2	20
2.8	692	821	—	812	773	—
4.5	732	811	911	923	951	977
6.8	611	782	852	915	957	967
7.1	602	—	921	—	—	916
8.7	584	863	890	893	913	—
9.6	547	—	1001	—	—	—
12.1	509	845	827	890	766	—
12.5	536	959	961	953	961	960
12.6	568	874	837	845	834	—
12.6	524	862	835	855	831	—

表 9.9-5 400°C 以上热处理时保温时间对硬度的影响

含磷量(%)	镀态硬度 (HV ₁₀₀)	温度(°C)	经不同时间(h)热处理后硬度值(HV)				
			1/4	1/2	1	2	20
2.8	692	600	488	423	288	290	211
4.5	732	425	—	—	973	—	793
		500	—	—	726	—	608
		600	539	550	602	—	—
6.8	611	425	—	—	1010	—	877
		500	—	—	926	—	838
		600	715	717	788	652	575
7.1	602	425	—	—	958	—	765
		500	—	—	843	—	721
12.5	—	425	—	—	941	—	960
		536	—	—	903	—	901
		609	859	846	865	837	731

四、化学镀常见故障和排除方法

化学镀常见故障和排除方法见表 9.9-6。

表 9.9-6 化学镀常见故障和排除方法

故 障	产生原因	排除方法
化学镀液自然分解	① 药品和水不纯 ② 稳定剂浓度太低 ③ 补加固体或高浓度药品,或速度过快 ④ 镀液中产生沉淀或有镀层脱落 ⑤ 槽壁有金属镀层 ⑥ pH 过高,或温度过高 ⑦ 溶液长期不用	① 用化学试剂和蒸馏水(去离子水)配制 ② 药品必须以一定浓度溶液的形式在充分搅拌条件下缓慢地加入 ③ 过滤脱落或沉淀物 ④ 定期用硝酸清除槽壁的金属镀层 ⑤ 溶液不用时应冷却到操作温度以下,使用时先过滤
沉积速度低	① pH 太低或温度太低 ② 还原剂含量不足 ③ 稳定剂浓度过高	① 调整 pH 及温度 ② 添加还原剂 ③ 降低稳定剂浓度
镀层易剥落	① 前处理不彻底 ② 温度波动大	① 严格前处理 ② 严格控制温度范围
镀层粗糙或疏松	沉积速度过快	减少还原剂,添加稳定剂,加强搅拌
镀层有麻点	有气体停留在零件上	加强搅拌或抖动零件

第十章 金属的着色和染色

金属的着色和染色是指在特定的溶液中,用化学或电化学的方法使金属表面产生与原来不同的色调,并保持金属光泽的工艺。主要用于金属制品的装饰,如建材、五金、日用品等,以改善外观,提高抗蚀性能。

金属着色工艺有化学法、置换法、热处理法和电解法之分。金属的着色可以在基体金属表面进行,也可在表面镀上适当镀层后再进行。通过着色工艺在金属表面形成了带颜色的膜层。膜的颜色是因为光通过薄膜折射、反射以及产生光的干涉而形成。因此,根据膜的厚度变化,表面的色彩随之变化;当膜厚不均匀时会产生彩虹色或花斑的杂色。此外,有的膜本身就有颜色,这时就呈现膜层组成物的颜色。

金属的染色工艺是用染料而显色。通过染色工艺使染料与金属离子共沉积形成复合镀层或在金属表面形成能吸附染料的膜层,使金属表面呈现染料的色彩。

金属染色工艺应用范围较窄,只适用于铝、锌、镍等几种金属。

第一节 铝及其合金着色和染色

铝及其合金经阳极氧化处理后,氧化膜孔隙率高,吸附性能好。因此,铝合金着色多在氧化膜上进行,也可在表面直接着色。

续 表

颜色	染料名称	含量(g/L)	温度(℃)	时间(min)	pH
金黄色	铝坚牢红(RL)	3~5	室温	5~8	5~6
	茜素黄(S)	0.3	70~80	1~3	5~6
	茜素红(R)	0.5	70~80	1~3	5~6
	活性艳橙	0.5	70~80	5~15	
	活性嫩黄(X-6G)	1~2	25~35	2~5	
黄色	直接耐晒嫩黄(5GL)	8~10	70~80	10~15	6~7
	茜素黄(S)	2~3	60~70	10~20	
绿色	酸性绿	5	70~80	15~20	5~5.5
	直接耐晒翠绿	3~5	室温	5~10	4.5~5
	酸性墨绿	2~5	70~80	5~15	
蓝色	直接耐晒翠蓝	3~5	40~60	10~15	6~7
	酸性湖蓝(B)	10~15	室温	3~8	5~5.5
	活性艳蓝	5	室温	1~5	4.5~5.5
	酸性艳纯蓝(R)	5	20~30	15~30	
	酸性总靛蓝	5	50~60	5~15	
紫色	铝紫(CLW)	3~5	室温	5~10	5~6
黑色	酸性黑(ATT)	10~15	室温	2~10	4.5~5.5
	酸性粒子元(NBL)	10~15	60~70	15~20	5~5.5
	酸性蓝黑(10B)	10	室温	5~10	4.5~5.5
	苯胺黑	5~10	60~70	15~30	5~5.5

(2) 染色液的配制。将染料用少量蒸馏水(或去离子水)调成糊状,加入少量蒸馏水,加热煮沸 10 min~30 min,使染料全部溶解。经过滤后倒入染色槽(由耐温塑料、不锈钢、陶瓷制成)中,稀释成规定体积,用醋酸调整 pH,达到规定温度即可使用。

(3) 工艺条件对染色的影响

① 浓度:根据所用的染料性质或所需色泽深浅确定染料的浓度。通常极浅色用浓度为 0.1 g/L~0.3 g/L 的染色液,深色为 5 g/L~10 g/L,浓厚色为 10 g/L~15 g/L。采用低浓度、长时间染色有利于提高色泽牢度,而且浓度过高易造成色彩不均匀或浮色现象。

② 染色温度：染色分冷染(室温)和热染两种,冷染时间较长,色调易控制;热染时间短,但色调难控制。温度过高会降低染色牢度,且表面发花。

③ 染色液的 pH: 在一定 pH 范围内,氧化膜对染料才有良好的吸附作用。pH 过低会产生染色不牢,易流色、发花现象;pH 过高染色困难,甚至染不上色。一般用冰乙酸或氨水调节 pH。

④ 染色时间: 时间过短色浅且牢度不够,时间过长色深易发花。

(4) 操作维护注意事项

① 阳极氧化后应立即进行染色。如放置时间过长,染色前要用 10% 醋酸处理 10 min,或用稀硝酸浸渍数秒钟。

② 阳极氧化后的零件只能用冷水清洗,不能用热水,不能用手摸。在染色前,用稀氨水中和残留在氧化膜孔隙中的酸液,并彻底清洗。

③ 染色时,要防止零件之间互相贴合和碰撞。

④ 染色后的制品经清洗立即封闭和干燥,不宜放在空气和清水中,以免产生流色、发花等缺陷。

3. 无机染料染色

无机染料色泽鲜艳度较差,难以染成较深色泽,但耐晒,保色性能较好,在建材方面有一定应用。工艺规范见表 10.1-2。染色过程: 阳极氧化后的零件经彻底清洗,先在溶液 I 中浸渍,清洗后放入溶液 II 中浸渍。如颜色欠深,清洗后可进行重复处理。染色后清洗干净,用热水封闭或在 60℃~80℃ 温度下烘干,再进行喷漆或浸蜡处理。

表 10.1-2 无机盐浸渍着色工艺规范

颜色	溶液 I				溶液 II				显色的生成物
	无机盐	含量 (g/L)	温度 (°C)	时间 (min)	无机盐	含量 (g/L)	温度 (°C)	时间 (min)	
红棕色	硫酸铜	10~100	60~70	10~20	铁氰化钾	10~15	60~70	10~20	铁氰化铜
金色	草酸铁铵	15	55	10~15					三氧化二铁
橙黄色	硝酸银	50~100	60~70	5~10	重铬酸钾	5~10	60~70	10~15	重铬酸铅
黄色	醋酸铅	100~200	60~70	10~15	重铬酸钾	50~100	60~70	10~15	重铬酸银
青铜色	醋酸钴	50	50	2	高锰酸钾	25	50	2	氧化钴
蓝色	亚铁氰化钾	10~50	60~70	5~10	氯化铁	10~100	60~70	10~20	普鲁士蓝
黑色	醋酸钴	50~100	60~70	10~15	硫化钠	50~100	60~70	20~30	硫化钴
白色	硝酸钡	10~50	60~70	10~15	硫酸钠	10~50	60~70	30~35	硫酸钡

4. 消色法着色

消色法着色是将已染色尚未进行封闭处理的铝件进行不均匀的退色处理：向铝件上喷洒消色液或蘸上消色液在表面作无规则、快速地措划。如染过黑色的铝件的表面与消色液接触的部位即呈现灰黑、灰白直至白色，多次重复染色(第二种、第三种……颜色)、消色处理，即可得到云彩状图案。

(1) 工艺流程。按黑、黄、绿三色染色，其处理工艺流程是：机械抛光→除油→清洗→阳极氧化→清洗→中和→染黑色→清洗→退色→清洗→染黄色→清洗→退色→清洗→染绿色→清洗→封闭→机械光亮→成品。

(2) 工艺规范。消色工艺规范见表 10.1-3，染色工艺规范参见表 10.1-1。

表 10.1-3 消色溶液工艺规范

溶液组成(g/L) 与工艺条件	1	2	3	4	5	6
铬酐(CrO_3)	250~300	200~500				
草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)			100~400			
硫酸镁(MgSO_4)				300		
高锰酸钾(KMnO_4)					100~500	
冰醋酸(CH_3COOH)		1~2		3~5		
(m/l)						
次氯酸钠(NaClO)						50~200
时间(s)					5~10	10~20

(3) 操作维护注意事项主要有以下几点。

① 阳极氧化采用硫酸阳极氧化或三酸瓷质阳极氧化，要求氧化膜较厚，孔隙率较高。

② 染色液浓度稍高一些，先染深色后染浅色。染色温度在 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ ，过高会导致局部氧化膜封闭，造成染不上色的现象。

③ 染色后经过清洗立即退色，退色后立即浸水清洗，停止

退色。

5. 套色染色

套色染色即在一次阳极氧化膜上获得两种或两种以上的彩色图案,一般采用漆膜掩盖法。

(1) 工艺流程:硫酸阳极氧化→清洗→第一次染色(一般是浅色)→流动冷水清洗→干燥(50℃~60℃)→下挂具→印字或印花(丝印或胶印)→干燥→退色→流水冲洗→中和→第二次染色→流水冲洗→揩漆(用汽油或信那水)→干燥→封闭。

(2) 工艺规范如表 10.1-4 所示。

表 10.1-4 套色染色工艺规范

配方号	溶液组成(g/L)	退色时间(min)
1	磷酸三钠(Na_3PO_4) 50	5~10
2	次氯酸钠(NaClO) 10	5~10
3	硝酸(HNO_3)(mL/L) 300	5~10

(3) 操作时务必注意以下两点工艺说明。

① 第一次染色后,使用丝印法或胶印法,用透明醇酸清漆、石墨作印浆印上所需的图案。在进行退色处理时,图案上的清漆就成为防染隔离层,保护下面图案的色彩。再染色清洗后,就得到双色图案花样。

② 阳极氧化后的零件放置不得超过 2 h(冬天可延长至 6 h)。不能用手摸,应戴手套操作。

6. 色浆印色

色浆印色是把色浆丝印在铝阳极氧化膜上染色。这种方法可印饰多种色彩,不需消色和涂漆。大大降低原料消耗,降低生产成本。

(1) 色浆配方见表 10.1-5 所示。

续表

着色方法	溶液组成(g/L)	电流密度(A/dm ²)	电压(V)	温度(°C)	膜厚(μm)	颜色	
尼古考拉法	硫酸或草酸(%)	10	2.5~5	--	>10	50~130	褐色
	添加一羧酸(%)	10					
斯米顿法	酚磺酸	90	2.5	10~60	20~30	琥珀色	
	硫酸	6					
卡尔考拉法	磺基水杨酸	62~68	1.3~3.2	35~65	15~35	18~25	青铜色
	硫酸	5.6~6					
	铝离子	1.5~1.9	2~3	15~70	20	20~30	青铜色
	磺基水杨酸(%)	15					
硫酸(%)	0.5						
D-300法	磺基钛酸	60~70	2~4	40~70	20	20~30	青铜色
	硫酸	2.5					
弗罗克赛尔法	磺基水杨酸(%)	5	1.3~3.0	30~70	20	20~30	青铜色
	马来酸(%)	1					
	硫酸(%)	0.5					
	钼酸铵	20	1~10	40~80	15~35	保持峰值电压至所需色泽	金黄色 褐色 黑色
	硫酸	5					

注 用%表示的,指质量百分数。

表 10.1-9 铝及其合金一步电解着色法溶液组成及工艺条件

配方号	溶液组成(g/L)	电流密度(A/dm ²)	温度(°C)	时间(min)	膜层颜色	备注
1	草酸(H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O)(%)	0.5~10	4~5 直流	15±1	5~30	黄·红
	硫酸(H ₂ SO ₄)(%)	0.05~1				
2	甲酚磺酸(%)	0.5~40	30~65(V) 2~2.5	20~40	蓝-黑	
	磺基水杨酸(%)	0.5~5				
	硫酸(H ₂ SO ₄)(%)	0.05~3				
3	氨基磺酸(H ₂ NSO ₂ OH)	1~100	1~2	18~22	橄榄	
	硫酸(H ₂ SO ₄)	0.1~10				
4	苯磺酸(%)	0.5~2.5	0.5~10		金	
	铬酸(H ₂ CrO ₄)(%)	0.5~15				
	硫酸(H ₂ SO ₄)(%)	0.2~10				

续表

配方号	溶液组成(g/L)		电流密度(A/dm ²)	温度(°C)	时间(mm)	膜层颜色	备注
5	硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)	10	0.15~0.3			浅红-黑	用氨水调pH=8.2
	柠檬酸(C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O)	15	直流				
6	草酸(H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O)(%)	1	2	20	60	黄	
	硝酸铁[Fe(NO ₃) ₃](%)	0.05	直流				
7	硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	90~100					
	硼酸(H ₃ BO ₃)	45~55	0.7~1.5	20~35		琥珀-黑	
	硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₄]	25~35					

3. 二步电解着色法

(1) 交流电解着色法工艺规范：二步电解着色法是将经过阳极氧化处理之后的铝件，再次浸在含有重金属盐的溶液中进行电解处理，使金属离子被还原沉积在氧化膜孔隙的底部而着色的方法。根据所用的盐类不同而得到不同的色调。二步电解着色方法很多，应用最普遍的是交流电解着色法。工艺规范见表 10.1-10 所示。

(2) 锡盐溶液的配制：在 2/3 总体积的蒸馏水(或去离子水)中，边搅拌边缓慢地加入硫酸，再加入稳定剂。溶解后加入硫酸亚锡，搅拌至完全溶解(为促进溶解可加热至 50°C~60°C，不可高于 70°C，否则亚锡将氧化)。静止，过滤，稀释至规定体积。

(3) 镍盐溶液的配制：把硫酸镍和硼酸溶于占总体积 1/2 的蒸馏水中，加热并搅拌使其完全溶解。边搅拌边缓慢地把硫酸加入少量的蒸馏水中，然后加入稳定剂搅拌均匀，再加入促进剂。把两种溶液均匀混合，稀释至规定体积。

(4) 溶液成分和操作条件的影响：镍盐等金属盐，是参与着色的主盐。其浓度提高，着色速度加快。硼酸作缓冲剂，促进不同的金属共沉积。硫酸能保护着色的稳定性，提高电导，防止亚锡盐的水解。

随着电压的升高，电流加大，可使着色速度加快，色调加深。

为保持色调的重现性,必须要固定电压,并以相同方法升压。

温度提高,时间延长,则能加快着色速度,因此,要得到同一种颜色,温度、时间必须固定。

表 10.1-10 交流电解着色工艺规范

配方号	溶液组成(g/L)		电压(V)	电流密度(A/dm ²)	pH	温度(°C)	时间(min)	颜色
1	硫酸亚锡(SnSO ₄)	10	15~17			20~25	1~1.5	浅青铜色
	硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₄]	10					2	青铜色
	硫酸脒[(NH ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄]	3					2.5	古铜色
	氨基磺酸(H ₂ NSO ₂ OH)	10					3	深古铜色
	柠檬酸(C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O)	10					3.5	褐色
2	硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	30~60	12~13			30~50		时间不同得到不同色阶的青铜色
	硫酸锰(MnSO ₄ ·H ₂ O)	5~15						
	硼酸(H ₃ BO ₃)	15~35						
	硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₄]	30~60						
3	硫酸亚锡(SnSO ₄)	20	6~9	0.2~0.8	1~2	15~25	5~10	青铜色
	硫酸(H ₂ SO ₄)	10						
	硼酸(H ₃ BO ₃)	10						
4	硫酸亚锡(SnSO ₄)	20	20~24			10~18	10~15	青铜色
	硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84) (mL/L)	10						
	苯酚磺酸(mL/L)	10						
5	硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	50	8~15		4.2	1~15	1~5	青铜色 +黑色
	硫酸钴(CoSO ₄)	50						
	硼酸(H ₃ BO ₃)	40						
	磺基水杨酸	10						
6	硫酸钴(CoSO ₄)	25	17	0.2~ 0.8	4~ 4.5	13	13	黑色
	硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₄ · 5H ₂ O]	15						
	硼酸(H ₃ BO ₃)	25						
7	硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)	35	10	0.2~ 0.8	1.0~ 1.3	20	5~20	赤紫色
	硫酸镁(MgSO ₄ ·7H ₂ O)	20						
	硫酸(H ₂ SO ₄)	5						

续表

配方号	溶液组成(g/L)		电压(V)	电流密度(A/dm ²)	pH	温度(°C)	时间(min)	颜色
8	硝酸银(AgNO ₃)	0.5	10	0.5~0.8	1	20	3	金绿色
	硫酸(H ₂ SO ₄)	5						
9	亚硒酸钠(Na ₂ SeO ₃)	5	8	0.5~0.8	2	20	8	浅黄红色
	硫酸(H ₂ SO ₄)	10						
10	亚硒酸钠(Na ₂ SeO ₃)	5	15		1.1			金黄色
	硫酸铝[Al ₂ (SO ₄) ₃]	20						
	硫酸(H ₂ SO ₄)	适量						
11	硝酸银(AgNO ₃)	1.0	10		0.7			金黄色 -棕色
	硫酸铝[Al ₂ (SO ₄) ₃]	20						
	硫酸(H ₂ SO ₄)	适量						
12	盐酸金	1.5	10~12	0.5	4.5	20	1~5	粉红色→ 淡紫色
	甘氨酸	15						

(5) 操作维护注意事项: 挂具必须与工件材质相同。要保证有足够的导电面积, 不导电部分要绝缘。同一根极杆上不要处理成分不同的铝材。

工件氧化后经彻底清洗应立即进行着色。着色时先加入电解液后缓慢升压, 在 1 min 内升至额定值。着色结束时先断电再取出工件, 清洗后在 95°C~100°C 水中封闭 20 min~30 min。

对极一般用惰性材料, 如石墨、碳棒和不溶于电解液的不锈钢、钛板以及与金属盐的金属相同的材料(如镍盐溶液用镍板)。形状以棒状、管状等栅栏式分布为好, 可以使着色均匀。

电解液要定期或连续过滤。

(6) 电解着色缺陷及消除措施如表 10.1-11 所示。

表 10.1-11 电解着色缺陷及消除措施

缺陷	产生原因	消除措施
色调不均匀	① 电接触不良 ② 不同几何形状零件在同一槽中氧化造成氧化膜不均匀 ③ 对极配置不当	① 改进接触 ② 零件分类进行氧化 ③ 改变配置方式
着色速度慢	① 电压低或接触不好 ② 着色液温度太低 ③ 着色液中硫酸含量过高或过低 ④ 着色液中硫酸亚锡含量过低	① 改进挂具与零件接触部分,保持导电良好 ② 提高温度 ③ 调整硫酸含量 ④ 提高硫酸亚锡的含量
完全不上色	① 氧化膜太薄 ② 挂具与零件接触不良 ③ 溶液中硫酸亚锡含量过低 ④ 硫酸含量太高,着色电压太低	① 延长氧化时间,使膜厚在 $10\mu\text{m}$ 以上 ② 改进接触 ③ 提高硫酸亚锡的含量 ④ 调整硫酸含量,提高着色电压
膜表面呈灰绿色附属物	① 着色时间太长 ② 硫酸含量太低	① 调整着色时间 ② 调整硫酸含量
膜剥落或有小白点	① 电压太高,把氧化膜击穿 ② 溶液中氯离子含量过高	① 调整电压至工艺规定范围 ② 更换部分溶液

二、铝及其合金表面直接着色

(一) 铝直接化学着色

铝直接化学着色的工艺规范如表 10.1-12 所示。

表 10.1-12 铝直接化学着色工艺规范

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
黑色	1	钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ 15 氯化铵 (NH_4Cl) 30 硼酸 (H_3BO_3) 8 硝酸钾 (KNO_3) 8	82		也适于铝合金

续表

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
黑色	2	高锰酸钾(KMnO ₄) 5~10	80~90	5~15	
		硝酸(HNO ₃ ·d 1.42)(mL/L) 2~4			
		硝酸铜[Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O] 20~25			
	3	铬酐(CrO ₃) 10	70~80	20~30	
碳酸钾(K ₂ CO ₃) 25					
硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O) 25					
铬酸钠(Na ₂ CrO ₄) 25					
蓝色	1	氯化铁(FeCl ₃) 3 铁氰化钾[K ₃ Fe(CN) ₆] 5	66		
红色	1	亚硒酸(H ₂ SeO ₄) 10~30 碳酸钠(Na ₂ CO ₃) 10~30	50~60	10~20	红色为析出的硒
灰色	1	碳酸钾(K ₂ CO ₃) 25 碳酸钠(Na ₂ CO ₃) 25 铬酸钾(K ₂ CrO ₄) 10	80~100	30~50	若加入少量明矾,膜生成较快
		2			

(二) 铝合金直接化学着色

铝合金直接化学着色的工艺规范如表 10.1-13 所示。

表 10.1-13 铝合金直接化学着色工艺规范

色调	溶液组成(g/L)及工艺条件	备注
白-白褐色	碳酸钠(Na ₂ CO ₃) 0.5~2.6	适用合金: Al-Si, Al-Mg, Al-Zn, Al-Ni, Al-Cu-Si, Al-Cu-Mg
	重铬酸钠(Na ₂ CrO ₇ ·2H ₂ O) 0.1~1.0	
	温度(°C) 80~100	
	时间(min) 10~20	

续表

色调	溶液组成(g/L)及工艺条件		备注
随合金不同呈不同颜色	碳酸钠(Na_2CO_3)	46	此法称 M. B. V 法, 合金着色色调: Al-Mn: 黄褐色 Al-Mn-Mg-Si: 灰绿色 Al-Si: 带绿黄褐色 M. B. V 法 2 min, 在 1 g/L 的 KMnO_4 溶液中染色: Al-Mn: 红褐色 Al-Mn-Mg-Si: 暗褐色 Al-Si: 红铜色 M. B. V 法 10 min, 在 4 g/L 的 KMnO_4 溶液中染色: Al-Mn: 红褐色 Al-Mn-Mg-Si: 暗黄褐色 Al-Si: 暗黄褐色 M. B. V 法 80 min, 在硝酸铜 25 g/L、高锰酸钾 10 g/L、硝酸(65%)0.1 mL/L、80°C 的溶液中浸 2 min, Al-Mn, Al-Si, Al-Mn-Mg-Si: 浓黑色
	铬酸钠(Na_2CrO_4)	14	
	温度(°C)	90~95	
	时间(min)	20~25	
黄色等	硝酸钾(KNO_3)(g)	25	可着黄色、青铜色、黄褐色、红色等
	硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)(g)	10	
	氟硅酸钠(Na_2SiF_6)(g)	5	
	10% 钼酸钠溶液(Na_2MoO_4)(mL)	1	
	水(H_2O)(L)	4	
	温度(°C)	60~70	

三、铝合金木纹着色

铝合金型材(6063A)可通过电化学处理得到木纹图样, 耐磨、耐蚀性较好, 广泛用于建筑、家具、柜台、汽车等。工艺流程为: 预处理→水洗→形成壁垒型膜→清洗→形成木纹→清洗→阳极氧化→清洗→着色→水封闭。各工序工艺规范见表 10.1-14 所示。

表 10.1-14 铝合金木纹着色工艺规范

工 序	溶液组成(g·L)	电流密度 (A/dm ²)	温度 (°C)	时间 (min)	阴 极	备 注
形成壁垒型膜	磷酸钠(Na ₃ PO ₄)	23~27	20~25	<5	不锈钢	电源采用硅整流器,两极间距300mm,时间小于5min,否则氧化膜会破裂
	磷酸(H ₃ PO ₄)	6~9				
形成木纹	磷酸钠(Na ₃ PO ₄)	23~27	20~25	<10	铝板	木纹形状可通过改变吊具、工具求得。电解时间越长木纹痕迹越深,但不能超过10min,否则会露出基体
	磷酸(H ₃ PO ₄)	6~9				
	硝酸钠(NaNO ₃)	3~5				
阳极氧化	硫酸(H ₂ SO ₄)	150~190		<10	铝板	超过10min氧化膜不耐蚀
着色	草酸铵[(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄] 23~27		45~50	2~15		色系为淡黄色、黄色、棕黄色、深棕色及紫铜色

第二节 铜和铜合金的着色

利用化学或电化学过程使铜及其合金与一些无机物反应,在其表面形成一层极薄的带不同颜色、致密的化合物(如氧化物、硫化物、碱性盐等)而着色。铜和铜合金着色主要用于装饰品与美术品上,兼有装饰和保护双重作用。

一、铜着色工艺规范

铜着色工艺规范如表 10.2-1 所示。

表 10.2-1 铜着色工艺规范

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
黑色或蓝色	1	硫化钾(K_2S) 10~50	<80	数分钟	用加入适量 Na_2CO_3 的水溶解 K_2S , 使溶液呈微碱性, 调节浓度和温度, 控制铜层呈黑色的速度。若过快, 黑色膜发脆, 且结合不好
	2	氢氧化钠($NaOH$) 50~100 次氯酸钠($NaClO$) 5~饱和	100	5~10	
	3	亚硫酸钠(Na_2SO_3) 121 醋酸铅 [$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$] 38	95~100	1~3	
蓝黑色	1	硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 160 醋酸铅 [$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$] 40	60	全所需颜色	浸渍颜色变化过程: 红→紫红→紫→蓝→蓝黑→灰黑

续表

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
蓝色	1	硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 130 氯化铵(NH_4Cl) 13 氨水(NH_4OH , 28%) (mL/L) 30 醋酸(CH_3COOH , 30%) (mL/L) 10	室温		浸渍后放置一定的时间
	2	氯酸钾(KClO_3) 100 硝酸铵(NH_4NO_3) 100 硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 1	室温	数分钟	
褐色	1	硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 6 醋酸铜 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 4 明矾 $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 1	95~100	5~15	
	2	硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 30 氯酸钾(KClO_3) 10	80	数十分钟	
古青铜色	1	硫化钾(K_2S) 10~50	室温~70		工件放入溶液中,至铜层呈紫红色取出冲洗,用干刷刷后即呈巧克力似的古青铜色
古铜色	1	碱式碳酸铜 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 40~120 氨水(NH_4OH , 28%) (mL/L) 200	15~25	5~15	让铜件在溶液中先形成一层棕褐色或灰黑色的膜,然后用软填料抛光或滚光,使零件凸出部分膜层薄一些或露出铜的本色,而凹穴部分相对厚些,这样在一个制品上呈现深浅不同的色调,就得到了类似古铜的色泽
	2	氢氧化钠(NaOH) 45~55 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 5~15	60~65	10~15	

续表

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
金黄色	1	硫化钡(BaS) 0.25	室温		
		硫化钠(Na ₂ S) 0.6			
		硫化钾(K ₂ S) 0.75			
	2	硫化钾(K ₂ S) 3	室温		
绿色	1	盐酸(HCl, d = 1.19)(mL/L) 330	100	10~12	
		醋酸铜[Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O] 400			
		碳酸铜(CuCO ₃) 130			
		亚砷酸(H ₃ AsO ₃) 65			
		氯化铵(NH ₄ Cl) 400			
	2	氯化钙(CaCl ₂) 32	100	数分钟	
硝酸铜[Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O] 32					
		氯化铵(NH ₄ Cl) 32			
红色	1	亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃) 100	160	数分钟	表面氧化铜很快剥落, 底层成为红色
		氯化铵(NH ₄ Cl) 30			
	2	硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O) 25	50	5~10	
		氯化钠(NaCl) 200			
仿金色	1	硫代硫酸钠(Na ₂ S ₂ O ₃) 120	60~70	数秒钟	如时间过长, 颜色将会由金黄转为浅红、紫色、蓝色至暗灰色
		醋酸铅[Pb(CH ₃ COO) ₂] 10			

二、铜合金着色

铜合金中以黄铜着色较为简便, 其次是青铜、铝青铜等。着色工艺规范列于表 10.2-2。

表 10.2-2 铜合金着色工艺规范

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 ·5H ₂ O) 25	80~95	数分钟	若加 16 g/L 的氢氧化钾,可在室温下着色
		氨水(NH ₃ OH,28%) 少量			
	2	碳酸铜(CuCO ₃) 100 氨水(NH ₃ OH,28%) (mL/L) 350	80	数分钟	
	3	亚砷酸(H ₃ AsO ₃) 125 硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O) 62	室温		溶液配制后放置 24 h 再用
橄榄绿	1	硫酸镍铵[NiSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O] 50 硫代硫酸钠(Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O) 50	60~70	2~3	硫代硫酸钠要经常补充
古绿色	1	氯化钙(CaCl ₂) 125 氯化铵(NH ₄ Cl) 125	40		涂布后放置
	2	氯化铵(NH ₄ Cl) 12.5 硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O) 75	100	数分钟	
灰绿色	1	硫化锑(Sb ₂ S ₃) 12.5 氢氧化钠(NaOH) 35 氨水(NH ₃ OH,28%) 2.5	70	数分钟	
褐色	1	硫化钡(BaS) 12.5	50	数分钟	
淡绿褐色	1	硫化钾(K ₂ S) 12.5	82	数分钟	
红色	1	硝酸铁[Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O] 2 亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃) 2	75	数分钟	
巧克力色	1	硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O) 25 硫酸镍铵[NiSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O] 25 氯酸钾(KClO ₃) 25	100	数分钟	
蓝色	1	亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃) 6.25 硝酸铁[Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O] 50	75	数分钟	
	2	氢氧化钠(NaOH) 25 碳酸铜(CuCO ₃) 50	60~75	数分钟	

二、铜及其合金的电解着色

铜及其合金的电解着色分阳极电解氧化法和阴极电解还原法两种方法,工艺规范见表 10.2-3。

表 10.2-3 铜及其合金电解着色工艺规范

方 法	溶液组成(g/L)	电压(V)	电流密度(A/dm ²)	对极	温度(°C)	时间(min)	备 注
阳极电解氧化法	氢氧化钠 (NaOH) 100~120	2~6	0.5	钢	铜 80~90 黄铜 60~70	20~30	
阴极电解还原法	三氧化二砷 (As ₂ O ₃) 119 氢氧化钠 (NaOH) 119 氰化钠(NaCN) 3.7 硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O) 30~60 氢氧化钠 (NaOH) 80~120 柠檬酸钠 (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O) 60~120 乳酸(C ₃ H ₅ O ₃) (mL/L) 80~140	2.2~4	0.32~2.2	钢	20~40 室温		铜阴极颜色随时间延长依次得到紫红,淡黄,金黄,橙黄,粉红,草绿等色

第三节 镍与镍合金的着色和染色

一、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 10.3-1。

表 10.3-1 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	硫酸镍铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	2~4	0.5	室温	3~5		3 min ~ 5 min 为黑色膜,若电镀时间长,得普通镍色调
	硫酸锌 $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$						
	硫氰酸钠 (NaCNS)						
灰色	亚砷酸 (H_3AsO_3)	3~4		室温	5		
	氢氧化钠 (NaOH)						
	氰化钠 (NaCN)						
蓝黑色	硫酸镍 $(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})(g)$						先用 100 ml 盐酸溶解亚砷酸,然后依次加入其他药品,采用阴极电解
	硫酸铜 $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})(g)$						
	盐酸 $(\text{HCl}, d=1.19)(ml)$						
	亚砷酸 $(\text{H}_3\text{AsO}_3)(g)$						
褐色	加热法			300~600	25~45		在机油中急冷
	氯化镍 $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$						
彩色	氯化锌 (ZnCl_2)	0.1~0.2	20~25		3~5	5~6	彩色膜的颜色随时间的变化为:黄→橙→红→棕红→褐蓝→灰黑
	氯化铵 (NH_4Cl)						
	硫氰酸铵 (NH_4CNS)						
	硫酸镍 $(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$						
古铜色	硫酸镍 $(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	0.1	35		60	5.5	采用滚键,键后在不屑中滚动,摩擦中增着色效果,干燥后需涂罩光漆
	硫酸镍铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$						
	硫酸锌 $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$						
	硫氰酸钾 (KCN)						

二、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 10.3-2 所示。

表 10.3-2 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℃, 25 min

(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(2.5 μm~5.5 μm)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(~5 μm)→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 10.3-3。

表 10.3-3 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(℃)	备 注	
1	硫酸镍(NiSO ₄ ·7H ₂ O)	210	2~3	15~55	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
	氯化镍(NiCl ₂ ·6H ₂ O)	48			
	硼酸(H ₃ BO ₃)	31			
	萘二磺酸	6			
2	丁快二醇	0.086	2~3	15~55	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
	十二烷基硫酸钠	0.1~0.2			
	表面活性剂	少量			
	荧光染料	250			

续表

颜色	配方号	溶液组成 (g/L)	温度 (°C)	时间 (min)	备注
	4	硫酸铜(CuSO ₄ · 5H ₂ O) 45 氯化钾(KCl) 45	室温		
	5	硝酸锰[Mn(NO ₃) ₂] 5			必须反复浸渍
红色	1	酒石酸铜(CuC ₄ H ₄ O ₆) 150 氢氧化钠(NaOH) 200	10		
	2	硫酸铜(CuSO ₄ · 5H ₂ O) 60 酒石酸(C ₄ H ₆ O ₆) 80 氨水(NH ₃ OH, 28%) 60			用毛刷涂覆, 铜析出后干燥, 然后抛光得到铜的红色
深红色	1	硫酸铜(CuSO ₄ · 5H ₂ O) 50 重酒石酸钾(KHC ₄ H ₄ O ₆) 50 碳酸钠(Na ₂ CO ₃) 150			
钢盔绿色	1	铬酐(CrO ₃) 50 氯化钠(NaCl) 30 硫酸铜(CuSO ₄ · 5H ₂ O) 30	室温	10 s	适用于氯化钾镀锌层。经硝酸浸亮后在此液中着色

表 10.4-2 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 · 5H ₂ O) 160 氯酸钾(KClO ₃) 80	室温	数分钟	适用于 Cu-Mg-Al-Zn 合金
	2	铬酐(CrO ₃) 150 硫酸铜(CuSO ₄ · 5H ₂ O) 5	20~25	数分钟	
	3	铬酐(CrO ₃) 150 硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)(mL/L) 5 硫酸铜(CuSO ₄ · 5H ₂ O) 2~3 硝酸(HNO ₃ , d=1.42)(mL/L) 13	室温	10 s	适用于 Mg-Zn 合金, 用于光学仪器、枪械

续表

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
草绿色	1	重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) 100 硫酸(H_2SO_4 , $d=1.84$)(ml/L) 15 盐酸(HCl , $d=1.19$)(ml/L) 150	30~50	数十秒钟	适用于 Cu-Mg-Al-Zn 合金
	2	酞酐(CrO_3) 120 盐酸(HCl , $d=1.19$)(ml/L) 50 磷酸(H_3PO_4 , $d=1.7$)(ml/L) 10	30~35	数秒钟	
灰色	1	硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 20 氯化铵(NH_4Cl) 30 氨水(NH_4OH , 28%)(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_2S) 5~15 氯化钠($NaCl$)或氯化铵(NH_4Cl) 3	10~60	10~15(s)	先配制 K_2S 备用液,使用时取一定量溶液,按比例加入 NH_4Cl ,搅拌均匀即可着色
	2	多硫化钾(K_2S_2) 20~25 氯化铵(NH_4Cl) 50	50	30s	溶液稳定性好
仿古青铜色	1	碱式碳酸铜[$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$] 1 氨水(NH_4OH , 28%)(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 24 h 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[$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$] 60~120 氨水(NH_4OH , 28%)(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(氯化镀铜)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。

二、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 10.4-3。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 10.4-3 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	15~30		
	硫酸(H_2SO_4 , $d=1.84$)(ml/L)	10~15			
	硝酸(HNO_3 , $d=1.42$)(ml/L)	15~30			
漂白	氢氧化钠(NaOH)	10~30	10~40	至漂白	
染色	染料	淡色 0.5~2	15~80	一般 5~30 最长达 180	3.5~7
		深色 5~10			

第五节 不锈钢着色

不锈钢经过各种氧化处理在表面形成的氧化膜对光的干涉,由于呈现出各种不同的干涉色彩而着色。因此,氧化膜的成分改变或厚度改变都会引起色调的变化。不锈钢着色分着黑色和着彩色两大类,着黑色主要用于光学仪器的消光处理。

一、化学氧化着色法

表 10.5-1 是常见化学氧化着色法的工艺规范,其中仿金色

着色工艺流程是：除油→清洗→电解抛光→清洗→浸酸(10% HCl)→清洗→着仿金色→清洗→封闭→固膜→清洗→烘干。仿金色封闭工艺规范列于表 10.5-2。

表 10.5-1 不锈钢化学着色工艺规范

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
黑色	1	重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) 300~350 硫酸(H_2SO_4 , $d=1.84$) (mL/L) 300~350	镍铬不锈 钢 95~102 铬不锈 钢 100~110	5~15	一般零件氧化后为蓝色,深蓝色、藏青色,经抛光处理的零件为黑色,零件经除油清洗后,在钝态下直接浸入此液着色
	2	铬酐(CrO_3) 200~250 硫酸(H_2SO_4 , $d=1.84$) (mL/L) 250~300	95~100	2~10	工件以草酸着色后,冲洗干净并烘干,用1%硫代硫酸钠浸渍即呈黑色
	3	草酸($H_2C_2O_4$)(%) 10	室温		
彩色	1	铬酐(CrO_3) 200~400(250最佳) 硫酸(H_2SO_4) 350~700(490最佳)	70~90	依要求 颜色而定	随着着色时间延长得不同色调,如 80°C~90°C,处理 15 min~17 min 为深蓝色,18 min 为金色,20 min~25 min 为紫红色为主的彩虹干涉色,>25 min 为绿色
仿金色	1	偏钒酸钠($NaVO_3$) 130~150 硫酸(H_2SO_4) 1100~1200	80~90	5~10	每 100 ml 溶液,可着色 4.5 dm ² ,限制铁和镍离子,提高着色温度,可缩短着色时间

续表

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备注
	2	铬酐(CrO_3) 550 硫酸(H_2SO_4 , $d=1.84$) (mL/L) 70	70	12~15	1Cr18Ni9Ti 不锈钢电解抛光后, 用 45% HCl 退去氧化膜后在配方 2 中着金色。加入 20 g/L 以下的 MnSO_4 , 可加快反应速度

表 10.5-2 不锈钢仿金色封闭工艺规范

工艺	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	pH
封闭	重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 15 氢氧化钠(NaOH) 3	60~80	2~3	6.5~7.5

二、电解着色法

在酸性或碱性的电解质水溶液中, 以不锈钢工件为阳极, 铅板等为阴极进行电解着色, 在工件表面形成不同厚度的氧化膜而显示不同的色彩。工艺规范见表 10.5-3。

表 10.5-3 不锈钢电化学着色工艺规范

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	电流密度(A/dm^2)	温度(°C)	时间(min)	备注
彩色	1	铬酐(CrO_3) 100~450 硫酸(H_2SO_4) 200~700	阴极 1~3	75~95	1~15	随时间延长, 依次得到青、黄、橙、紫、蓝色
	2	氢氧化钠(NaOH) 200~350 水(H_2O) 800~950	阴极 1~3	80~95	1~20	

续 表

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	电流密度(A/dm ²)	温度(°C)	时间(min)	备注
黑色	1	重铬酸钾(K ₂ Cr ₂ O ₇) 20~40 硫酸锰(MnSO ₄) 10~20 硫酸铵[(NH ₄) ₂ SO ₄] 20~50 硼酸(H ₃ BO ₃) 10~20	电压 2~4(V) 阳极 0.15~0.3	20~30	10~20	阴极材料为 不锈钢板, 阴 阳极面积比为 3~5:1 pH 5~7

三、固膜处理

经化学或电化学着色后,着色膜组织疏松多孔,膜层薄,因此,耐磨性与耐污性较差,需要进行固膜处理(坚膜硬化处理),其工艺规范见表 10.5-4。

表 10.5-4 固膜处理工艺规范

配方号	组成含量(g/L)	阴极电流密度(A/dm ²)	温度(°C)	时间(min)	备注
1	铬酐(CrO ₃) 200~300(250最佳) 硫酸(H ₂ SO ₄) 2~3(2.5最佳)	0.5~1	室温	1.5~3	阳极用铝板
2	铬酐(CrO ₃) 250 磷酸(H ₃ PO ₄) 2.5	1	40	5~10	

四、工艺说明

(一) 电化学着黑色

- (1) 零件应带电进出槽液。
- (2) 用铝丝装卡零件,以保证导电良好。
- (3) 着色初期电压控制在下限,在氧化过程中逐步升高至上限,以保持电流稳定。氧化结束前 5 min,电压保护恒定不变。

(二) 着彩色

- (1) 着色用的材料及其状态:最适宜着彩色的是 18-8 型奥

表 10.6-1 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[Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O] 30 高锰酸钾(KMnO ₄) 5.5	60~80	数分钟	
	2	氯酸钾(KClO ₃) 6 氯化铜(CuCl ₂) 7	60~80	2~3	
	3	醋酸铅[Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3H ₂ O] 1.5 硫代硫酸钠[Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O] 72	60~90	3~5	
	4	氯酸钾(KClO ₃) 19 硫酸铜(CuSO ₄ · 5H ₂ O) 124	60~90	2~3	也可加入氯化钠(NaCl) 19 g/L
褐色	1	高锰酸钾(KMnO ₄) 160 硝酸镉[Cd(NO ₃) ₂] 60~250 硫酸亚铁(FeSO ₄ · 7H ₂ O) 5~10	50~70	5~10	以硝酸保持酸度
	2	重铬酸钾(K ₂ CrO ₇) 3.2 硝酸(HNO ₃ , d=1.12) 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

二、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 10.6-2。

表 10.6-2 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 ₂ O ₃) 567 g 硫酸铜(CuSO ₄ · 5H ₂ O) 280 g 氯化铵(NH ₄ Cl) 57 g 盐酸(HCl, d=1.19) 2.8 L	室温			使用时用水稀释成 1:1 的溶液

续 表

颜色	配方号	溶液组成	温度 (°C)	时间	电压 (V)	备 注
	2	硝酸(HNO_3 , $d=1.42$) 5%(V) 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3 g/L		至表面 发暗		用于锡基合金, 产生古铜色表面
	3	硝酸(HNO_3 , $d=1.42$) 9 mL/L 硫酸(H_2SO_4 , $d=1.84$) 100 mL/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) 200 g/L 磷酸(H_3PO_4 , $d=1.7$) 20 mL/L	90	数十 分钟	2	零件为阳极
	5	磷酸钠(Na_3PO_4) 100 g/L 磷酸(H_3PO_4 , $d=1.7$) 20 mL/L	60~ 90		$D_A =$ $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$	零件为阳极 可得硬而易于抛光的黑色
	6	金属锑(Sb) 40~50(g) 亚砷酸(H_3AsO_3) 17~20(g) 硫酸(H_2SO_4 , $d=1.84$) 6~7(mL) 硝酸(HNO_3 , $d=1.42$) 1~1.5(mL) 盐酸(HCl , $d=1.19$) 500~ 600(mL) 硫磺粉(S) 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($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 50 g/L 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 50 g/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($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 62.5 g/L 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 62.5 g/L	70	数分钟		着色后涂油

三、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10.6·3。

表 10.6-3 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	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
		硝酸钠(NaNO ₃)	7~11				
		硼酸(H ₂ BO ₃)	20~25				
		硅氟酸(H ₂ SiF ₆ , 30%)(mL/L)	0.1				
2	铬酐(CrO ₃)	270	1~6				
	硫酸钡(BaSO ₄)	50					
	醋酸(CH ₃ COOH)	175					
	硒酸钠(Na ₂ SeO ₄)	6					
3	三价铬(Cr ³⁺)	6					
	铬酐(CrO ₃)	250~100	20~30	10~60	7~13		
	硼酸铵[(NH ₄) ₃ BO ₃]	10~30					
氢氧化钡[Ba(OH) ₂]	2.5~3						
4	氰化钠(NaCN)(g)	100	100~550	20~30	比镀黑铬层耐蚀性差		
	碳酸钠(Na ₂ CO ₃)(g)	50					
	硫(S)(g)	10					
金色	1	铬酐(CrO ₃)	15~75	10~15	5~60		
		硫酸(H ₂ SO ₄)	0.1~0.3				
		磷酸(H ₃ PO ₄)	5~50				
蓝灰色	1	铬酐(CrO ₃)	110~150	15~38	5~60		
		一氯醋酸(CH ₂ ClCOOH)	75~265				
彩虹色	1	铬酐(CrO ₃)	30~90	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10 A/dm ² ~20 A/dm ²	
		硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.81)	0.3~0.9				

续 表

颜色	配方号	溶液组成(g/L)	温度(°C)	时间(min)	备 注
					硝酸银量决定着色时电流密度大小,含量10 g/L,电流密度为0.8 A/dm ² ;含量25 g/L,电流密度为1.7 A/dm ²
古代银	1	A液: 硫化钾(K ₂ S) 25 氯化铵(NH ₄ Cl) 38 B液: 硫化钡(BaS) 2	室温	A中2 s~3 s, B中2 s~3 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 ₂ SO ₂) 5%~6% (质量)	85~95	至所需的色调	

五、铍合金的着色

单金属铍一般不着色,而铍合金着色应用较广,工艺规范列于表10.6-5。

表 10.6-5 铍合金着色工艺规范

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) 2.268 砷(As)(g) 1.13	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	33~40	10 s~15 s	

六、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 10.6-6 和表 10.6-7,彩色阳极氧化法着色工艺规范见表 10.6-6 和表 10.6-8。

表 10.6-6 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 _阳 : S _阴	阴极
黑色	重铬酸钾 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	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
	硫酸锰 (MnSO ₄ ·5H ₂ O)	15~20						
	硫酸铵 [(NH ₄) ₂ SO ₄]	20~30						
彩色	磷酸 (H ₃ PO ₄ , d=1.74)	50~200	室温	20	1~2	由色调而定	10:1	不锈钢
	有机酸	20~100						

表 10.6-7 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 10.6-8 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

第十一章 热浸镀

第一节 热浸镀概述

一、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 11.1-1。

表 11.1-1 热镀层的应用

镀层材料	熔点(°C)	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铋,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 35% 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

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。

1. 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 r/min~60 r/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 h),低凹处和内孔很难清理干净。

2. 喷丸法

喷丸和抛丸机清理效率高,铸钢和可锻铸铁清理 30 min~40 min,灰铸铁清理 40 min~60 min 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 0.5 MPa~0.6 MPa,石英砂直径为 1 mm~3 mm,或用 0.2 mm~0.5 mm 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。

1. 硫酸酸洗

所用酸洗液硫酸浓度为 10%~20%,50°C~80°C,3 min~

15 min。酸洗液中可加入少量缓蚀剂,如若丁 0.3 g/L~0.5 g/L。酸洗过程中会产生硫酸亚铁(FeSO_4)杂质,当其超过 200 g/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。

2. 盐酸酸洗

所用酸洗液盐酸浓度约 20%, 20℃~40℃, 3 min~20 min。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 FeCl_2 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_2SO_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 11.2-1 所示。碱洗中和后,要用 70℃~90℃热水或流动清水冲洗干净。

表 11.2-1 碱洗中和液及操作条件

溶 液 1		溶 液 2	
碳酸钠(Na_2CO_3)(%)	0.5~1	氢氧化钠(NaOH)(g/L)	100~200
温度(℃)	90~100	温度(℃)	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。

1. 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: $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ (55.7% ZnCl_2 , 44.3% NH_4Cl), $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ (46.3% ZnCl_2 , 53.7% NH_4Cl), 可加入 1%~6% 的甘油,加热温度 $300^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ 。该法得到的镀层附着力较差,已逐渐淘汰。

2. 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 11.2-2 所示,熔剂处理后在 $180^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 10 min~30 min,烘干水分。一般熔剂中 NH_4Cl 比例愈大,污染愈大。

表 11.2-2 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) $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 浸 5 min~10 min	ZnCl_2 600 g/L~650 g/L NH_4Cl 80 g/L~120 g/L $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 浸 1 min~2 min	ZnCl_2 3.5%~3.5% NH_4Cl 18%~25% $55^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ 浸 1 min~2 min

(六) 热浸镀

镀锌时镀液温度控制在 $450^\circ\text{C} \sim 470^\circ\text{C}$,时间 2 min~5 min,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,须把工作趁热浸入 1.0%氯化铵水溶液中 1 s~5 s 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 11.2-3,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℃ 以下的水漂洗干净,并在 60℃ 以下进行干燥。

表 11.2-3 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 ₂ SO ₄ , 98%)		1	1	12~20	15~20	
重铬酸钠(Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O)			1~6	100~200		
硫酸钠(Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O)						6~10
硝酸(HNO ₃ , d=1.4)					30~40	2.5~1
温度(℃)	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

二、影响镀锌层质量的因素

(一) 工艺因素

1. 镀液温度

当锌液温度在 430℃~490℃ 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℃~530℃ 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℃~580℃ 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℃~490℃ 和

540℃~580℃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℃~470℃范围。

2. 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。

3. 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%~0.12%,形成的合金层疏松,厚度大;含硅量在0.12%~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

1. 铝

含铝0.01%~0.02%,可使镀锌层光亮;含铝0.1%~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,Zn-5% Al-Re镀层的耐蚀性远优于镀锌层。

2. 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。

第三节 热 镀 铝

一、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 11.3-1，碱洗后需用热水漂洗以除去表面的残留碱液。

表 11.3-1 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 11.3-2 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 11.3-2 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	一般锻件及冲压件		
		1	2	3
硫酸(H ₂ SO 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(°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 5 min~10 min,使表面活化,然后水洗,水洗后在 300°C~400°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。

1. 表面钝化法

将净化的钢件浸入钝化液中,在工作表面形成一层致密的 Fe₃O₄ 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 30 g/L,在常温下钝化数分钟,用水洗净残液,经 300°C~400°C 烘干后即可热镀。

2. 熔剂处理法

此法是将净化钢的表面粘附一层含有氟化物的熔盐层,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 11.3-3 是常用熔剂组成。

表 11.3-3 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	6~11
		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	6
		KCl	9.5
		ZnCl ₂	31
		NH ₄ Cl	6
		NaF	19
		KF	19
		BaF ₂	9.5
NaCl	35	NaCl	40
KCl	47	KCl	40
Na ₃ AlF ₆	12	Na ₃ AlF ₆	10
AlF ₃	6	AlF ₃	10
		LiCl	14.3
		NaCl	28.5
		ZnCl ₂	57.2
		NaCl	20
		BaCl ₂	70
		NaF	10
		NaCl	20
		Na ₃ AlF ₆	10
		CaBr ₂	70
		NaCl	20
		AlF ₃	10
		KI	70
		NaCl	20
		AlF ₃	10
		BaBr ₂	70
KCl	60~36		
Na ₂ SiF ₆	23~37		
AlF ₃	17~27		

(五) 热镀铝

铝锅温度 $710 \pm 20^\circ\text{C}$, 工件浸镀 5 min~20 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。

二、影响热镀铝镀层的因素

(一) 工艺参数的影响

1. 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 11.3-4 所示。

表 11.3-4 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

2. 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 11.3-5 所示。

表 11.3-5 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%

第十二章 热喷涂

第一节 概 述

一、分类与特性

热喷涂技术是采用气体、液体燃料或电弧、等离子弧作热源,将金属、合金、金属陶瓷等材料加热到熔融或半熔融状态,以高速喷向经过预处理的工件表面,从而形成附着牢固的表面层的方法。表 12.1-1 是热喷涂的主要特点。热喷涂能够制备耐磨损、耐腐蚀、耐高温、隔热、抗氧化、导电、绝缘、恢复尺寸、防辐射以及具有其他特殊性能的涂层。热喷涂方法随技术的进步在不断地扩展,图 12.1-1 是热喷涂的主要类型。常用热喷涂方法的技术特性见表 12.1-2。

表 12.1-1 热喷涂的主要特点

项 目	特 点
基体材料	基体材料几乎不受限制,包括金属材料,玻璃、陶瓷等无机材料,塑料、木材、布、纸等有机材料
涂层材料	金属及其合金、陶瓷、塑料以及它们的复合材料,能制备具有特殊性能的不同材料的复合涂层或叠加涂层
喷涂工件	工件的大小和形状不受限制,可在整体表面进行喷涂,也可在局部进行喷涂
基材性能	除火焰喷熔工艺外,喷涂时基体受热温度低,基材性能不发生变化,工件变形小
涂层厚度	涂层厚度可达数毫米,可用于恢复工件尺寸

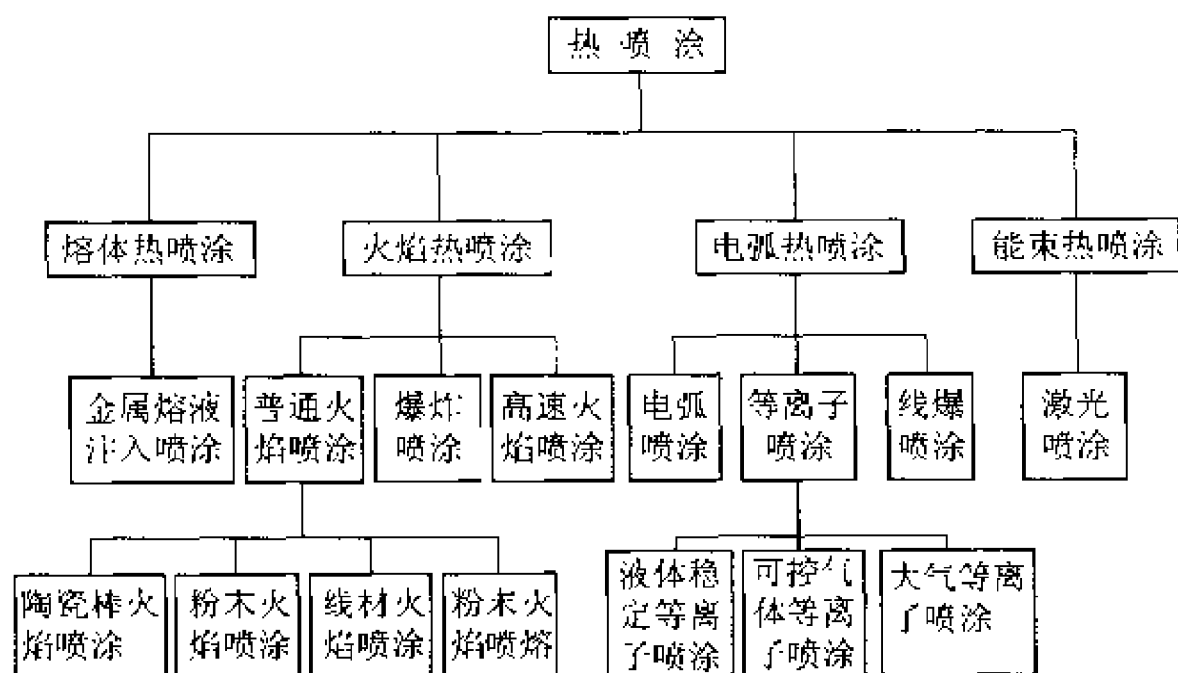


图 12.1-1 热喷涂的分类

表 12.1-2 常用热喷涂方法技术特性

热喷涂方法	热源	喷涂粒子飞行速度 (m/s)	喷涂材料	喷涂量 (kg/h)	结合强度 (MPa)	孔隙率 (%)
线材火焰喷涂	燃烧火焰	50~150	金属、复合材料	2.5~3(金属)	6~30	5~20
粉末火焰喷涂	燃烧火焰	30~50	金属、陶瓷、复合材料	1.5~2.5(陶瓷) 3.5~10(金属)	10~30	5~20
陶瓷棒火焰喷涂	燃烧火焰	50~150	陶瓷	0.5~1.0	5~10	<5
线材电弧喷涂	电弧	160~240	金属、复合材料	9~70	10~50	5~20
粉末等离子喷涂	压缩电弧	200~350	金属、陶瓷、复合材料	3.5~10(陶瓷) 6.0~7.0(金属)	40~60	3~15

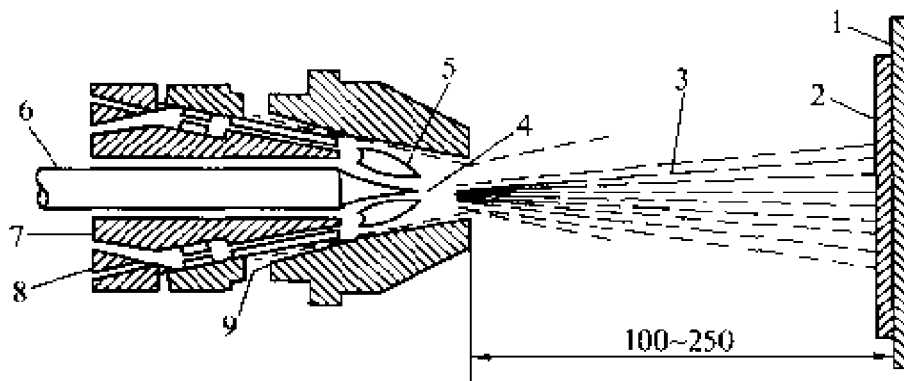


图 12.2-1 线材火焰喷涂基本原理图
 基材:2 涂层:3 喷涂流束;4—熔融材料;5—燃烧气体;
 6—线材或棒材;7 氧气;8 燃料气;9—雾化气

表 12.2-1 氧乙炔焰丝材喷涂应用范围

应用范围	大面积耐腐蚀 零件制备长效防 护涂层	修复磨损件并 赋予零件表面良 好的耐磨性	制备耐热耐蚀 件涂层	制备导电涂层
应用实例	钢铁构件、桥 梁、船舶、蒸馏塔、 发酵罐等容器及 构件上喷涂锌、铝 或锌铝合金	曲轴、主轴、导 轨面、压床立柱、 汽缸等零件上喷 涂铬钢、钼等	炉门、烘箱的炉 栅、淬火包喷涂不 锈钢、镍铬合金及 有色金属	在绝缘体上喷 涂铜

二、氧乙炔焰丝材喷涂用金属材料

氧乙炔焰丝材喷涂用金属材料按组织结构分为单元素及其合金丝材与复合丝材两大类。按材料形状可分为棒料和丝料两种。

(一) 单元素及其合金丝材

单元素及其合金丝材主要特性如表 12.2-2。

表 12.2-2 单元素及其合金丝材主要特性

金属原材料	材料牌号举例及参考标准	喷涂应用效果、应用场合及注意事项
纯锌丝	Zn-1 Zn-2	在空气中或 pH 为 6~12 的环境中可长期耐蚀,在海水中较耐蚀。大型桥梁、铁塔、水闸、容器等耐蚀性与孔隙度有关,孔隙度较大时可用封孔剂进行封孔处理,0.3 mm 的锌涂层对钢铁的有效保护期可达 25 年
纯铝丝	LG ₁ L ₁	在大气、淡水及盐水溶液 pH<7 时,耐蚀性良好;盐水溶液 pH>7 不耐蚀;对硫酸、石油、甘油、丙酮耐蚀好;对亚硝酸、氨水、海水、果汁、石灰水、果酸耐蚀一般;对亚硫酸、醋、碱、食盐不耐蚀。铝涂层可作钢铁零件的耐热耐蚀保护层;导电涂层,并可用于改善电器元件接触性能的涂层。应注意严格控制丝材中的杂质含量
锌铝合金	ZnAl 15	用于户外钢结构的长效保护涂层
铝硅合金丝	LT ₁	① 用于喷涂机械零件,修复磨损的铝部件和修补铝铸件的砂眼 ② 用于含盐气氛中的耐蚀涂层 ③ 用于玻璃上的热反射和光反射
铜	纯度要求 99.9% 以上	具有良好的耐磨性能,可作自粘结性打底材料,除与铜及铜合金、镀铬层、高硅铸铁等金属不结合外,可与大多数常用金属形成半固结合涂层。可用作活塞环涂层
锡丝	Sn-1 Sn-2	① 在有机酸中有优异的耐蚀性能 ② 食品器具和容器要求高品位纯锡,并严格控制含砷量 ③ 用于非金属表面热喷涂的粘附底涂层
锡锌合金丝	70Sn 30Zn	主要用于电子元器件表面的焊接导线涂层
锡基巴氏合金丝	CH-A10	特别适合高速低负荷轴承、制备滑动轴承涂层和压缩机、鼓风机、汽轮机、船用内燃机轴瓦的修复
铅丝	Pb-1 Pb-2	主要用作耐蚀涂层;可耐硫酸、盐酸、磷酸、铬酸和氢氟酸腐蚀,不耐硝酸腐蚀。具有良好的防 X 射线等辐射能力
铅基巴氏合金	PbSb6	主要用作低速、低负荷或静载下工作的轴承涂层

续表

金属原材料	材料牌号举例及参考标准	喷涂应用效果、应用场合及注意事项
高碳铬轴承钢丝	YB4245—88	用于表面硬化耐磨层
高碳高铬不锈钢丝	YB4240—88 2Cr13	用于耐磨耐蚀硬化面涂层
18-8型奥氏体不锈钢丝	GB4240—88 1Cr18Ni9Ti	用于耐蚀涂层
低碳高锰奥氏体不锈钢丝	GB4240—88 1Cr18Mn8Ni5N	具有优越的耐蚀、耐热等性能。是常用的耐蚀耐磨涂层

(二) 复合型丝材

采用机械加工、轧制,压力加工或粉末冶金等方法,将两股(种)或多股(种)不同成分的金属丝材或粉末制成复合丝材,使其在喷涂过程中获得单元素金属丝材达不到的效果。

1. 增效性复合型丝材

采用氧乙炔焰喷涂过程中,当铝在熔化温度(660℃)附近时,会与Ni、Cr等元素产生剧烈的化学反应,生成放热型金属间化合物并放出大量的热量,使涂层与基体形成冶金结合,该涂层致密,耐磨性好,抗高温氧化性强。但不耐酸、碱、盐等溶液的腐蚀。丝材的成分及性能见表12.2-3。复合丝对喷涂工艺参数变化的适应性优于钼丝,重复性好,涂层性能比相应的复合粉末涂层更好。

表 12.2-3 复合丝材的成分及性能

丝材牌号	主要化学成分(%)	涂层性能
Al-Cr	Cr: 24 ~ 95, Al: 余量	具有抗高温氧化,涂层致密及自黏性等性能
Al-B	B: 40~90, Al: 余量	具有抗高温氧化,涂层致密及自黏性等性能

续表

丝材牌号	主要化学成分(%)	涂层性能
Al-Ta	Ta: 65 ~ 75, Al; 余量	具有抗高温氧化, 涂层致密及自黏性等性能
Al-Nb	Nb: 50 ~ 55, Al; 余量	具有抗高温氧化, 涂层致密及自黏性等性能
Al-Ni-WC	WC: 5~70, Al Ni; 余量	具有抗高温氧化, 涂层致密及自黏性等性能
Al-Ni-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ : 5 ~ 70, Al - Ni; 余量	具有抗高温氧化, 涂层致密及自黏性等性能
Al-N-金刚砂	金刚砂: 5~70, Al - Ni; 余量	具有抗高温氧化, 涂层致密及自黏性等性能
Al-NiCr	NiCr: 20, Al; 余量	具有涂层致密和自黏结性, 抗高温氧化性较好
Al-Ni-TiH ₂	TiH ₂ : 1 ~ 10, Al - Ni; 余量	具有抗高温氧化, 涂层致密及自黏结性等性能, 可作高温耐磨涂层

2. 自黏结涂层丝材

自黏结涂层丝材同时具有打底层和工作层的功能。是利用镍铝的放热反应使涂层与基体具有足够的黏结强度, 按复合工作涂层材料不同可分为: 自黏结不锈钢复合丝材与自黏结铝复合丝材, 见表 12.2-4。

表 12.2-4 自黏结复合丝材化学成分及性能

丝材名称	主要化学成分(%)	涂层性能及应用
自黏结不锈钢复合丝材	52Ni - 20Al - 20Fe - 4Cr - 4	硬度 30 HRC, 与碳钢结合强度 23 MPa, 涂层孔隙度 2%, 含氧量 8%。耐磨性能及抗高温氧化性能良好, 用于滑动轴承面、汽缸套、油泵轴、活塞等表面层, 可修补耐蚀钢零件的磨损部位
自黏结铝复合丝材	铝、镍、钼绞或拧成复合丝材; 或将 NiMo 粉装入铝管中用管材复合法制成	结合强度 35 MPa, 具有较好的抗冲击和耐磨损性能, 用于机器摩擦的零件修复涂层

(三) 陶瓷棒

陶瓷棒是美国诺顿公司(Norton)开发的火焰喷涂材料,是将细微的氧化物粉末黏合烧结而成。陶瓷棒规格与性能见表 12.2-5。其喷涂的主要特点是陶瓷棒端部在氧乙炔火焰中停留时间较长,接近焊条熔化方式,陶瓷棒端部充分熔化后再被射流雾化成微滴喷射到工件表面,形成涂层,克服了粉末喷涂时,由于陶瓷熔点高,在热源中加热时间短,熔化不充分而产生的生粒现象。

表 12.2-5 陶瓷棒牌号与喷涂层性能

商标牌号	主要成分			喷涂层性能		
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	结合强度 (对钢)(MPa)	显微硬度 (努氏)	晶格类型
Rokide A (R-A)		98.55	0.58	5.89	2 000	γ型
Rokide C (R-C)	Cr ₂ O ₃ 82.94	3.16	8.39	5.89	1 900	六方
Rokide Z (R-Z)	91.57	0.69	0.33	—	1 000	立方
Rokide ZS (R-ZS)	64.12	1.42	33.22	6.89	1 000	立方
Rokide MA (R-MA)	MgO 29.5	66.8	2.9		—	立方

三、氧乙炔焰丝材喷涂设备

氧乙炔焰丝材喷涂设备由喷枪、氧气、乙炔气源、压缩气源等部分组成。目前国内最常用的线材火焰喷枪是 SQP-1 型射吸式,见图 12.2-2,表 12-5 给出了喷枪的主要性能指标。

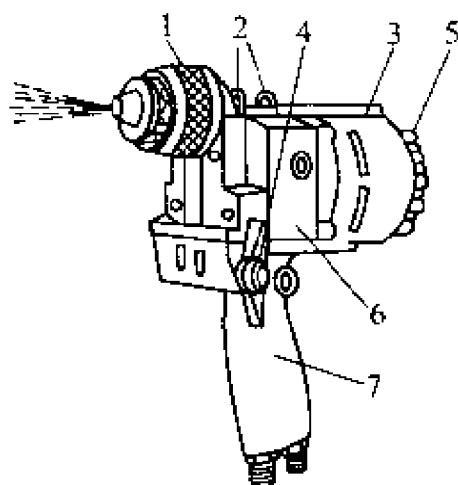


图 12.2-2 SQP-1 型线材火焰喷枪外形图

1—混合头部分;2—送丝滚轮;3—导丝管;4—阀杆旋钮;
5 调速旋盘;6 机动部分;7 手柄部分

表 12.2-5 SQP-1 型射吸式线材火焰喷枪性能和技术数据

项 目		性 能 数 据	
型号	SQP-1 型射吸式		
操作方式	手持固定两用		
动力源	压缩空气吹动气轮		
调速方式	离心力·离合器		
气体压力(MPa)	氧 气	0.3~0.7(常用 0.4)	
	乙 炔	0.03~0.10(常用 0.06~0.07)	
	压缩空气	0.4~0.8(常用 0.5~0.6)	
气体消耗量	氧 气(m ³ ·h)	≈1.8	
	乙 炔(m ³ ·h)	≈1.2	
	压缩空气(m ³ ·min)	≈1.0~1.5	
线材直径(mm)		φ2.3~φ3.0(标准 φ2.3)	
喷涂效率(kg/h)	钢	φ2.3	1.6
	铝	φ3.0	2.7

续 表

项 目		性 能 数 据	
喷涂效率(kg/h)	锌	φ3.0	3.2
	Al ₂ O ₃	φ2.2	0.4
	低碳钢	φ3.3	2
	不锈钢	φ2.3	1.8
	铜	φ3.0	4.3
	铝	φ2.3	0.9
钢喷涂微粒直径(μm)		4~40(喷在水中沉淀测量)	

此外,国外 SULZER METCO 公司代表了较先进的喷涂设备制造水平,具有代表性的喷枪产品有:10E、12E、14E、5K、5K+GC 型。

四、氧乙炔焰丝材喷涂工艺

(一) 预处理

在正常预处理后,应增加基体表面的预热处理,这是因为在氧乙炔焰丝材喷涂过程中,涂层与基体表面之间的温度差比较大,使涂层在冷却过程中受到基体拉应力作用造成开裂和剥落的不良后果。对基体选用较高的预热温度,不但有利于缩小基体表面与涂层之间的温度差,而且还可以降低由于基体表面与涂层材料的热膨胀系数的不同所造成的应力,从而提高涂层的结合强度。

(二) 火焰的选择

当 $O_2/C_2H_2 = 2.5$ 时,为中性焰。中性焰是丝材火焰喷涂时最常用的火焰。锌、铝、钢、铜、不锈钢基本采用中性火焰喷涂。

$O_2/C_2H_2 > 2.5$ 的氧化焰温度高达 $3250^{\circ}C$,在喷涂高熔点材料和不易氧化的陶瓷材料时,一般选用氧化焰。而用氧化焰喷涂合金钢、不锈钢、铝之类材料时,会增加涂层材料中碳和合金元素的烧损,降低涂层的耐蚀性能。

以上所说 O_2/C_2H_2 中的氧气是指高压氧气。在实际操作中氧气与乙炔的比例不可能严格按比例要求保持不变,由于大气中的氧气、压缩空气中的氧气不同程度的参与火焰的燃烧,因此金属丝材也将在不同程度上被氧化。实践表明,不同的火焰性质对涂层的质量有明显的影响。

$O_2/C_2H_2 < 2.5$ 的还原焰因乙炔含量过高,火焰的稳定性和刚度下降。使用微还原焰喷涂铝、不锈钢材料会减少涂层材料中碳和合金元素的烧损,提高涂层的耐蚀性能。

(三) 氧乙炔焰丝材喷涂工艺参数

1. 氧气、乙炔气和压缩空气的压力

氧和乙炔混合气体要有合适的压力。一般氧压力选用 $0.4 \text{ MPa} \sim 0.5 \text{ MPa}$;乙炔压力选用 $0.04 \text{ MPa} \sim 0.08 \text{ MPa}$ 。

压缩空气是氧乙炔焰丝材喷涂中的重要组成部分,金属丝材与基体表面的结合能,其中一部分是由压缩空气给丝材熔滴的动能转换来的。因此,在喷涂过程中,提高压缩空气的压力使丝材熔滴获得高的动能,又能使熔滴保持高的温度,这对提高涂层与基体的结合强度和涂层的致密度都是非常有利的。一般氧乙炔焰丝材喷涂时选用的压缩空气压力为 $0.5 \text{ MPa} \sim 0.6 \text{ MPa}$ 。

2. 喷涂距离

从涂层与基体表面结合机理来看,其结合强度的高低取决于丝材熔滴本身所携带的热能以及压缩空气传递给它的附加动能。丝材熔滴所携带的两种能量都随着喷涂距离的变化而变化。因此,选择合适的喷涂距离对涂层的质量影响极大。若选用过小的喷涂距离,丝材熔滴的温度就高,动能也大,有利于提高涂层与基体表面的结合强度。但是,与此同时氧乙炔焰传递给基体表面的温度也增高,这不仅容易引起基体的热变形,而且对耐热基体也会因为涂层与基体间热膨胀系数的差异而引起涂层中出现新的内应力,严重时将导致涂层的开裂和剥落。喷涂

距离过大时,丝材熔滴的温度和动能随着距离的增加而下降,这就降低了涂层基体的结合强度和涂层的致密度。因此,喷涂时的最理想情况是在对基体几乎不产生热变形的条件下,尽可能地选用较小的喷涂距离,充分利用丝材熔滴的热能和动能,以便提高涂层与基体的结合强度。

因此,氧乙炔焰丝材喷涂距离一般选为 100 mm~150 mm。对于放热型复合丝材,喷涂距离可加大到 150 mm~180 mm。

丝材直径和丝材送进速度的确定见表 12.2-6。

表 12.2-6 丝材直径和丝材送进速度的选择

喷枪类型	丝材直径(mm)	丝材送进速度	喷射角度	喷枪与基体表面的相对移动速度(m/min)
SQP-I型	2.3, 3	中速 高速	越大越好	5~12
美国 12E	3.17, 4.77	高速	越大越好	5~12

第三节 氧乙炔焰粉末喷涂

一、氧乙炔焰粉末喷涂特点

氧乙炔焰粉末喷涂采用氧乙炔燃烧火焰作为热源,喷涂材料采用粉末。喷涂粉末从喷枪上方的料斗通过进粉口漏到氧乙炔的混合气体中,在喷嘴出口处粉末受到氧乙炔焰加热至熔化或达到高塑性状态后,喷射并沉积到经过预处理的基体表面,从而形成牢固结合涂层的一种喷涂方法。原理见图 12.3-1。

氧乙炔焰粉末喷涂具有设备轻便简单、工艺操作简便、适应性强、修复速度快、经济性好、噪声小等特点,是目前热喷涂技术应用最广泛的一种。氧乙炔焰的焰心最高温度可达 3 100℃,对粉末材

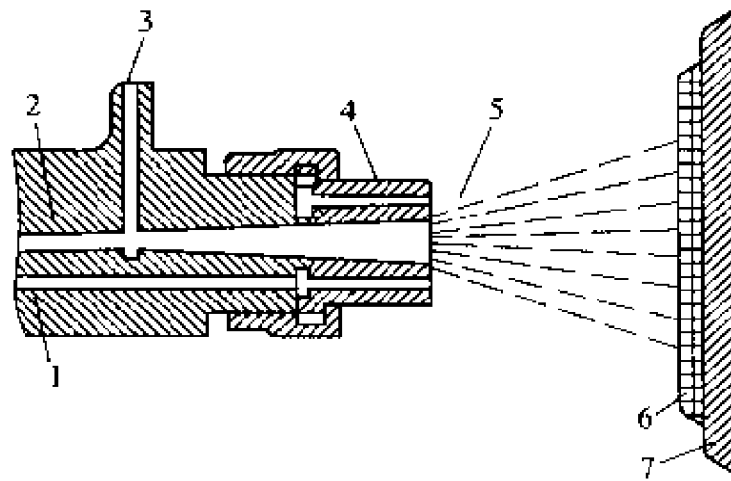


图 12.3-1 普通火焰粉末喷涂原理示意图
 1- 氧-乙炔混合气; 2 送粉气; 3 喷涂粉末;
 4 喷嘴; 5 燃烧火焰; 6-涂层; 7- 基体

料的要求是其熔点必须低于上述温度才能进行喷涂,对一些高熔点的合金粉末材料采用氧乙炔焰喷涂法是比较困难的。另外对一些精度要求比较高而易变形零件,采用氧乙炔焰喷涂时容易发生变形,对这些零件可采用爆炸喷涂法和等离子喷涂法。

粉末火焰喷涂涂层,其组织亦为层状结构,含有氧化物及气孔,并混有少量变形不充分的颗粒。涂层与基材的结合为典型的机械结合。涂层的气孔和结合强度受喷涂材料、喷枪、喷涂工艺等条件影响大,气孔可少到 5%,多达 20%。结合强度低的小于 0.01 MPa,高的大于 0.03 MPa。

二、氧乙炔焰粉末喷涂设备

氧乙炔焰粉末喷涂设备的主要部分有气源设备(氧气,乙炔气)和喷枪。辅助设备有喷砂装置,控制箱,工件转台等。部分喷枪型号及技术参数见表 12.3-1。

表 12.3-1 喷枪型号及技术参数

喷枪型号	生产厂家	气体压力(MPa)				气体耗量(m ³ /h)		
		氧气	乙炔	送粉气	加速空气	氧气	乙炔	送粉气
SPH-E	上海喷涂机械厂	0.5~ 0.6	0.07~ 0.08	0.5~ 0.6	—	1.2	0.95	—
SPH-2000		0.5~ 0.6	0.07~ 0.08	0.5~ 0.6	0.1~ 0.5	1.4~ 1.6	0.8~ 1.2	—
QT-7/h	上海焊割工具厂	0.45~ 0.55	>0.04	—	—	1.1~ 1.8	0.6~ 1.0	2.0~ 3.7
QT-3/h		0.7~ 0.8	>0.04	—	—	0.6~ 0.8	0.2~ 0.4	1.9~ 2.5
Metco 5p-II	美国曼特柯公司	1.4~ 2.2	0.9~ 1.05	—	—	1.7	0.93	—
Metco 6p-II		1.5~ 2.8	1.0~ 1.05	3.85 (N ₂)	—	2.7	1.7	0.28
Rototec 80 型		4.2	0.7	—	—	—	—	—
Costodyn 2000 型		4.2	0.7	4.2 (O ₂)	0.5~ 4.2	0.99	0.93	0.05~ 0.48
Terodyn 3000 型		3.5	0.85	3.9(Ar; N ₂)	—	—	—	—

三、氧乙炔焰粉末喷涂用粉末材料

在氧乙炔焰粉末喷涂过程中,通常有两种工艺方法:第一种是先在基体表面喷涂一层过渡层,然后再喷涂一层工作层。喷涂过渡层的目的是为了改善和提高工作层与基体表面的结合强度。第二种是不需打底层,一次喷涂操作即完成喷涂工序,称一步法喷涂。

按照以上工艺特点和涂层形成的过程,对应的将氧乙炔焰粉末喷涂所用的粉末材料分为过渡层粉末、工作层粉末和一步法涂层粉末。

(一) 过渡层粉末

过渡层材料采用增效性镍铝包覆型复合粉末。是在铝(或镍)核心粉末材料的颗粒表面均匀而完整的包覆上镍(或铝)材料,形成由核心体与外包金属所组成的镍包铝(或铝包镍)复合粉末。在喷涂过程中,熔融的铝和镍能产生剧烈的化学反应,生成金属间化合物(NiAl 和 Ni_3Al),同时化学反应放出的热量对熔粒起补充加热作用,提高了熔粒和基材碰撞时的温度,促进熔粒与基材表面的反应,在界面产生扩散层,大大提高了涂层的结合强度,因此称为自黏性材料。除镍包铝或铝包镍粉末外,还有镍铬铝(NiCr-Al)复合粉末,这种材料的散热比 Ni-Al 粉末更剧烈,涂层的结合强度更高。以上两种材料的部分牌号见 12.3-2。

表 12.3-2 部分国产铝镍复合粉末的主要牌号及生产厂家

复合形式	北京矿冶研究总院	湖南先导等离子粉末有限公司	北京廊桥技贸有限责任公司
镍包铝(Ni/Al)	KF-1	PR4111	LF443 (NiCr-Al)
	KF-2	PR4112	
	KF-3		
铝包镍(Al/Ni)	KF-5	PR4121	LF450
	KF-6	PR4122	LF447(铝包镍)

镍铝复合粉末适用于各种普通钢、不锈钢、合金钢、铸钢、铸铁、镍铬合金、蒙乃尔合金、铝、镁等材料,不适用于铜合金、铝、钨表面黏结底层。

(二) 工作层粉末

尽管镍包铝(铝包镍)复合粉末与基体表面结合强度很高,但其自身黏结强度却不高,且其使用性能不能完全满足实际应用的要求,因此需要在过渡层的基础上喷涂一层根据实际应用所要求的具有某种特殊性能的粉末。

工作层粉末可分纯金属粉末(单一金属)、合金粉末、复合粉末、金属陶瓷粉末等。喷涂工作层粉末的主要性能见表 12.3-3。

表 12.3-3 喷涂工作层粉末的主要性能

粉末类别	镍基	铁基	铜基
组成	Cr20Ni80 基础合金 加入 B、Si、Fe、 Al、Mo 等	18-8 或 Cr13 基础 合金加入 B、Si、Al	Al-Cu 或 P-Cu 基础 合金加入 Si、Mn
强化相	固溶体、硼化物、碳 化物、氧化物	固溶体、硼化物、碳 化物、氧化物	固溶体、硼化物、碳 化物、氧化物
特性	硬度高, 耐磨, 耐 蚀, 易加工	硬度高, 耐磨, 易 加工	耐磨, 易加工
用途	各种零件	各种零件	各种零件
举例 (湖南先锋等离子粉末 有限公司)	PR2115 (Ni-Cr- Fe-Al-B-Si)	PR4192 (Cr-Al- Mo-B-Si)	PR2432 (Cu-Al-Fe- Mn-Ni)

(三) 一步法涂层粉末

一步法涂层粉末是指只需一次喷涂操作即可完成普通喷涂工序(即先底层,再喷工作层)的新型粉末材料。其兼有打底层粉末和工作层粉末功能,该粉末涂层结合强度高于普通喷涂工序的结合强度,涂层致密,质量好且简化工序,提高效率。因此,该粉末又称自黏结一次喷涂粉末。表 12.3-4 和表 12.3-5 列出了部分一步法自黏结复合粉末性能。

表 12.3-4 一步法自黏结复合粉末性能

类型	粉末成分	涂层性能	主要应用
不锈钢型	NiCr 奥氏体不锈钢 + Al 粉 + 钼粉	硬度 30~35 HRC 气孔率 1%~2% 结合强度 34 MPa	用于不锈钢零件表 面耐磨涂层
镍铝铝型	Mo 4%~8% Al 5%~9% Ni 余量	硬度 75~80 HRB 气孔率 1%~2% 结合强度约 41 MPa	用于硬轴承面, 轴 承座, 机械零件, 摩擦 环等耐磨涂层
合金钢型	Cr 14% Mo 5% Al 5.5% Fe 余量	硬度 >85 HRB 气孔率 <3% 结合强度 >17 MPa	用于耐磨粒磨损, 黏着磨损涂层及碳钢 件的修复

续表

类型	粉末成分	涂层性能	主要应用
铝青铜型	Al 18%~10% Cu 余量	硬度约 50 HR3 气孔率 < 3% 结合强度 > 13 MPa	用于软轴承面, 硬面涂层及铜合金件的修复

表 12.3-5 北京矿冶研究总院自黏结功能型粉末举例

牌 号	名 称	主要成分(%)	主要特性
KF-91	自黏结 NiFe 基 WC 粉末	Ni 基 45, Co WC50, Al 余	自黏结, 高耐磨
KF-58	自黏结 Ni 基 WC 粉末	Ni 基 30~70, NiAl WC70~30	自黏结, 高耐磨
KF-59	自黏结 Fe 基 WC 粉末	Fe 基 30~70, NiAl WC70~30	自黏结, 高耐磨
KF-129	自黏结不锈钢(硬型)	Cr 9~11, Mo5Si3, B2, Al7, Ni 余	自黏结, 高耐磨, 耐蚀
KF-126	自黏结不锈钢(软型)	Cr 9~11, Mo5Fe5, B1, Al7, Ni 余	自黏结, 高耐磨, 耐蚀
KF-150	自黏结合金钢(硬型)	Ni16, Cr14, Mo5, B2.5, Si3, Al5, Fe 余	自黏结, 耐磨
KF-151	自黏结合金钢(软型)	Cr14, Mo5, Al5, Fe 余	自黏结, 耐磨
KF-130	自黏结铝青铜	Al 9~11, Cu 余	自黏结, 致密
KF-133	自黏结镍铝铝	Al 5~6, Mo 4~5, Ni 余	自黏结, 致密

四、氧乙炔焰粉末喷涂工艺

氧乙炔焰粉末喷涂工艺如表 12.3-6 所示。

表 12.3-6 喷涂工艺参数

工艺流程	工 艺 参 数
表面预 处理	喷涂前工件表面必须是清洁和粗糙的, 清洁等级为 Sa 2.5~3 级, 表面粗糙度值 Ra 60 μm ~100 μm

时的粒子飞行速度 45 m/s~120 m/s 高。等离子喷涂层与基体金属的法向结合强度通常为 40 MPa~70 MPa,而氧-乙炔焰粉末喷涂一般仅为 5 MPa~10 MPa。

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。

二、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 12.4-1。

表 12.4-1 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-1SA1A	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、氢等工作气体时,过去常用钍钨极(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 12.4-3。

(二) 电源及控制柜

1. 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 40 kW、50 kW 和 80 kW 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,空载电压应不低于 190 V。

(3) 具有陡降的特性。

2. 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。

3. 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

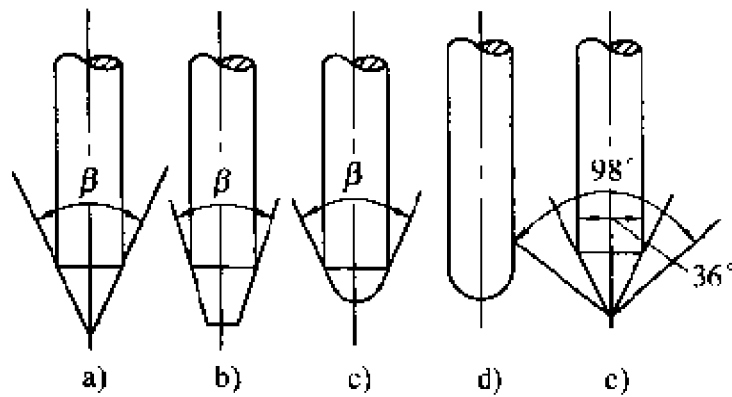


图 12.4-3 电极端部的几何形状

及对粉末粒度的适应范围)。

三、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。氮和氢要求纯度不低于 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 12.4-4 所示。常用参数见表 12.4-4。

表 12.4-4 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(°)
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: N ₂ -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

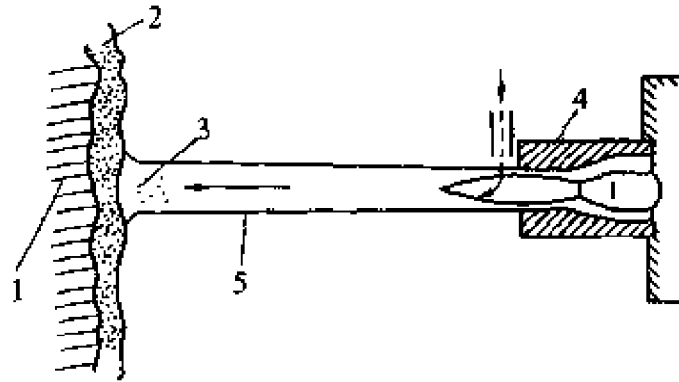


图 12.4-4 等离子喷涂过程的重要参数

- 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、热焐、温度、速度、环境气氛)。

第十三章 气相沉积技术

第一节 概 述

气相沉积是利用气相中发生的物理、化学过程,在材料表面形成覆层的工艺方法。气相沉积按覆层形成原理,分为物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。

物理气相沉积是用蒸发或溅射等物理方法,使镀膜材料汽化成原子、分子或使其电离成离子,通过气相过程在工件表面沉积成膜。物理气相沉积有真空蒸镀、溅射和离子镀三类。

化学气相沉积是在一定的温度下,通过含有形成薄膜元素的挥发性化合物与其他气相物质的化学反应,产生非挥发性的固相物质,以原子态在工件表面沉积成膜。表 13.1-1 是 PVD 与 CVD 的特性比较。

气相沉积可以制备单金属、合金、各类化合物覆层,具有耐磨、抗蚀、耐热、导电、绝缘、磁性、光学、压电、润滑等性能,在机械、航空航天、电子、光学等领域有广泛的应用。

表 13.1-1 PVD 与 CVD 特性比较

项 目	物理气相沉积			化学气相沉积
	真空蒸镀	溅 射	离子镀	
镀金属	可以	可以	可以	可以
镀合金	可以,但困难	可以	可以,但困难	可以
镀高熔点化合物	可以,但困难	可以	可以,但困难	可以

传输到基体；粒子在基体表面沉积成膜。

按照蒸发加热的方式，真空蒸镀分为电阻加热蒸发镀、感应加热蒸发镀、电子束加热蒸发镀、激光加热蒸发镀、电弧加热蒸发镀等，这些方法的工艺特点及典型应用见表 13.2-1。

表 13.2-1 真空蒸镀工艺方法特点及典型应用

工艺方法	工艺特点	典型应用
电阻加热蒸镀	用片状或丝状的 W、Mo、Ta 等高熔点金属或石墨、导电氮化硼等难熔导电材料制成适当形状的蒸发源，通低压大电流，使蒸发源发热，加热镀膜材料使其蒸发。图 13.2-1 是各种蒸发源形状。该方法的局限是镀膜材料的蒸发温度必须低于蒸发源材料的熔点	制备 Al、Ag、Cd、Co、Ni 膜，用于制镜等
感应加热蒸镀	装有镀膜材料的坩埚置于高频螺旋线圈的中央，镀膜材料在高频电磁场的感应加热下升温直至汽化蒸发。其特点是坩埚材料不会造成薄膜污染，蒸发速率大，但蒸发装置必须屏蔽	制备 Al、Be、Ti 膜，用于钢带连续真空镀 Al 等
电子束蒸镀	<p>利用加速电子轰击镀膜材料，电子的动能转换成热能使镀膜材料蒸发。电子束源有三种类型：① 直式枪(图 13.2-2)。灯丝阴极发射电子，聚焦成细束，经阴极加速后打在坩埚中使镀膜材料熔化和蒸发。② 环形枪(图 13.2-3)。环形阴极发射电子束，特殊形状的控制电极使电子束偏转并聚焦打在阳极坩埚中。③ e 形枪(图 13.2-4)。位于坩埚下面的热阴极发射电子，电子经阴极与阳极间的高压电场加速并聚焦，由磁场使之偏转打到坩埚内镀膜材料上</p> <p>电子束加热的特点是能获得极高的能量密度，最高可达 10^9 W/cm^2，加热温度可达 $3\ 000^\circ\text{C} \sim 6\ 000^\circ\text{C}$，可以蒸发难熔金属，热效率高，对镀膜材料的污染小。但结构复杂，不适合大多数化合物的蒸镀</p>	制备 Al、Co、Ni、Fe 的合金或氧化物膜， SiO_2 、 ZrO_2 膜，抗腐蚀和耐高温氧化膜
激光蒸镀	用激光束加热的方式使镀膜材料蒸发。可以蒸发金属、半导体、陶瓷等	制备 Y、Ba、Cu 的氧化膜

续表

工艺方法	工艺特点	典型应用
电弧加热蒸镀	用导电材料制成电极,利用高真空中两电极间的电弧放电,产生足够高的温度使电极材料蒸发。可以制备包括高熔点金属在内的几乎所有导电性材料的薄膜	制备 C、W 等导电膜

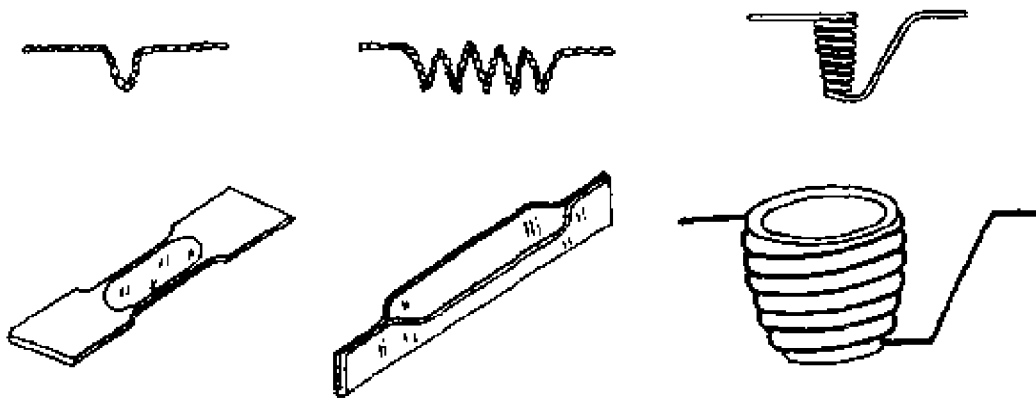


图 13.2-1 各种形状的电弧蒸发源

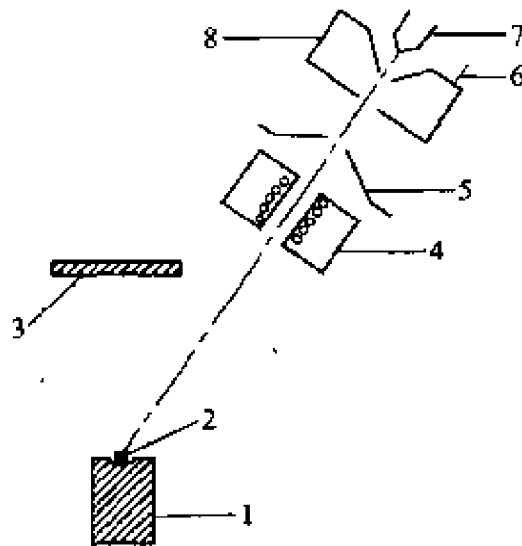


图 13.2-2 直式电子枪示意图

1—坩埚; 2—蒸发料; 3—基片; 4— $x-y$ 偏转线圈;
5—阳极; 6—聚束极; 7—阴极; 8—聚焦线圈

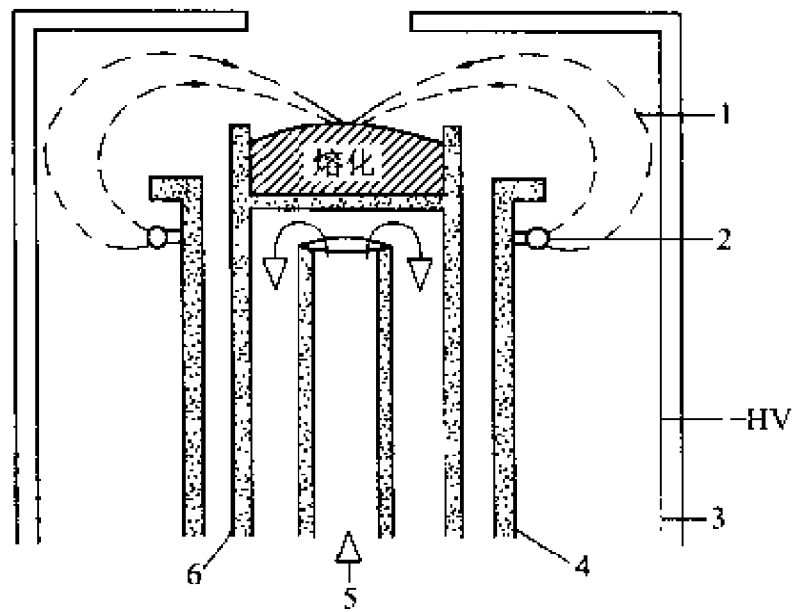


图 13.2·3 环形枪体剖面图

1—电子束；2 灯丝；3—高压电极；
4—屏蔽极；5 水冷极；6—蒸发料托架

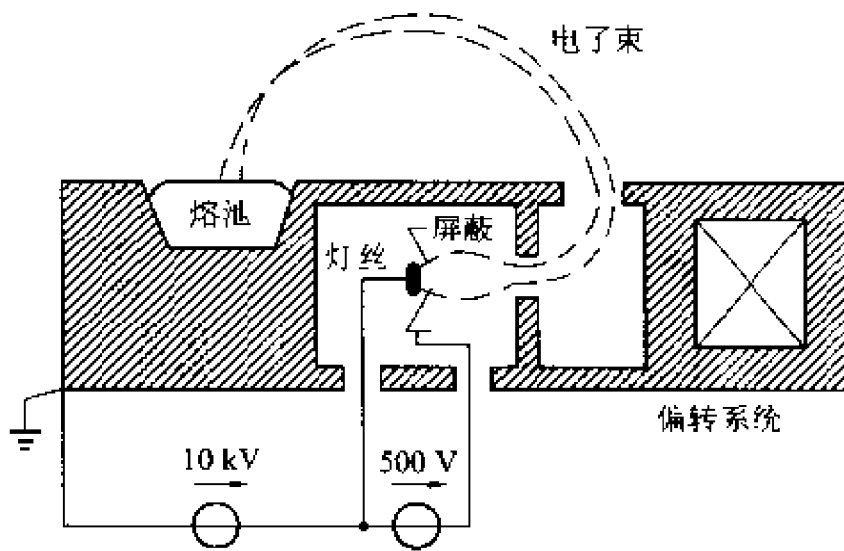


图 13.2-4 e形电子枪结构图

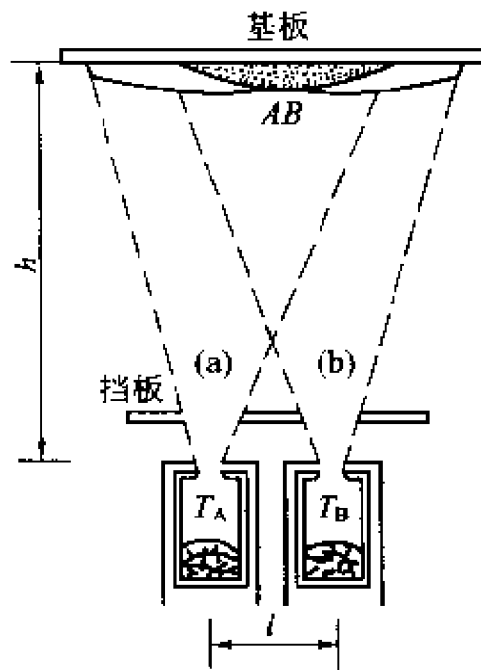


图 13.2-5 双源蒸发原理

二、特殊蒸镀技术

(一) 反应蒸镀

这是制备化合物薄膜的一种方法。在活性气体气氛中蒸发固体材料,使活性气体的原子、分子和从蒸发源蒸发的金属原子、低价化合物分子在基体表面沉积过程中发生反应,形成化合物或高价化合物薄膜。例如在空气或氧气的气氛中蒸镀 SiO 制备 SiO₂ 膜层,在 Al-NH₃ 系中制备 AlN 薄膜等。

(二) 多源蒸镀

由两种以上元素构成的合金或化合物蒸发时,由于组成元素的固有蒸发速率不同,得到的薄膜成分一般不同于镀膜材料。这不仅会造成膜层成分的差异,而且随着蒸镀时间的延长,在厚度方向膜层的成分也将发生变化,得不到成分均匀的膜层。采用不同的蒸发源同时分别蒸发各组成元素,独立控制各蒸发源的蒸发速

率,使到达基体的原子与所需合金薄膜的组成相对应,则能制成满足成分要求的薄膜。图 13.2-5 是双源蒸发示意图。

三、真空蒸镀工艺及应用

(一) 真空蒸镀工艺及操作要点

真空蒸镀工艺及操作要点如表 13.2-2 所示。

表 13.2-2 真空蒸镀工艺及操作要点

序号	工序名称	操作要求
1	镀件清洗	<p>将工件用清洗剂或化学方法并配合机械擦洗或超声波清洗清除油污,然后用清水冲洗,清除清洗液和水溶性盐类。再用去离子水或蒸馏水彻底漂洗去除无机盐离子。水洗后需用无水乙醇(或者异丙醇、乙二醇等)进行脱水,脱水后吹干即可装炉。</p> <p>工件用无水溶剂除油时,可以不经水洗直接吹干装炉。工件经清洗后,表面不得有油污、油脂、水锈和水渍等残留物。严禁用裸手触摸清洗后的工件。装夹时必须使用干净夹具或洁净手套。清洗后的工件应及时镀膜或存放于洁净的干燥器、真空室内,存放时间不得超过 24 h。</p>
2	装卡镀件	<p>镀件装卡时应使用事先清洗干净的工具,绝不允许用手拿。若大镀件需用手拿时,应戴脱脂手套。戴手套最不当的操作是,既用戴手套的手拿干净的镀件又用戴手套的手去握拿不干净的工具。</p> <p>装件前应认真清洗真空室。一般是用吸尘器彻底吸除粉尘,并用无水乙醇或丙酮擦洗干净。</p>
3	抽真空	<p>一般先启动真空泵预抽至 6.7 Pa 以上后,再启动扩散泵抽至所要求的真空度。</p>
4	烘烤	<p>接通烘烤加热电源,将镀件烘烤加热至所需的温度。</p>
5	离子轰击	<p>非导电件的离子轰击在烘烤前进行,不用氩气,将真空度控制在 0.1 Pa~10 Pa,离子轰击电极施加 1 kV~5 kV 负高压,离子轰击时间 5 min~30 min。</p> <p>导电工件进行离子轰击时,用针阀向真空室通入氩气使真空达 6.7 Pa,镀件接 1 kV~3 kV 负高压,用氩离子轰击 15 min~30 min。离子轰击完成后,关闭轰击电源,再关闭氩气针阀,使真空室抽至高真空。</p>

续表

序号	工序名称	操作要求
6	预熔	目的是除去蒸发材料吸附的气体 and 低熔点杂质。预熔真空度通常为镀膜机的工作真空度。接通蒸发源电源,调整电流使镀膜材料熔化,并除气 1 min~2 min。
7	蒸发沉积	根据镀膜材料和蒸发要求,调整蒸发电流至稳定蒸发,打开挡板开始沉积,沉积时间到达后立即关闭挡板,切断蒸发电源、工作台转动电源和烘烤电源
8	冷却	根据需要使镀件在真空条件下冷却到一定温度
9	取件	关闭高真空阀门,打开真空室充气阀充气至大气压,打开真空室取出工件。若继续工作,则重复上述操作。若不工作,应将真空室抽至 6.7 Pa,关闭扩散泵、机械泵

(二) 真空蒸镀的典型应用

真空蒸镀的典型应用如表 13.2-3 所示。

表 13.2-3 真空蒸镀的典型应用

应用领域	镀膜材料
制镜工业	Al
塑料、纸、钢板表面金属化涂层	Al, Cr, Ni
塑料透镜	SiO ₂
抗腐蚀和高温氧化涂层	MCrAlY(M: Co, Fe, Ni)
热障涂层	ZrO ₂
超导薄膜	Y, Ba, Cu 的氧化物

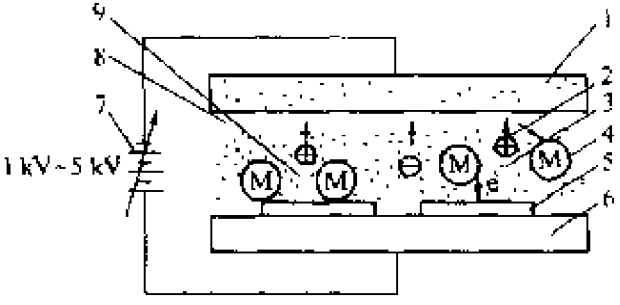
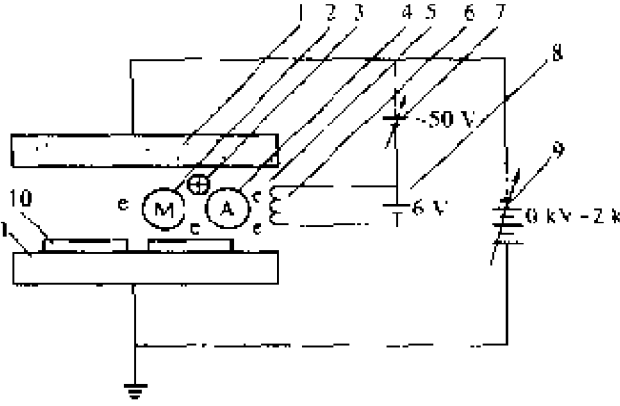
第三节 溅射镀

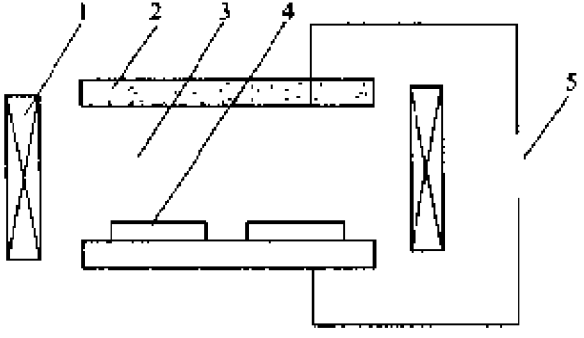
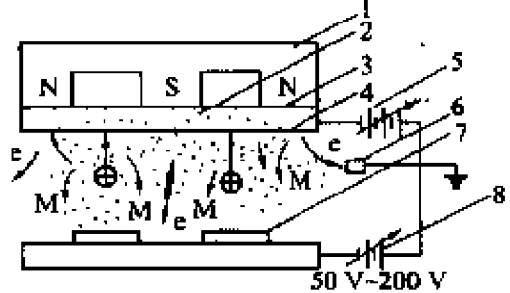
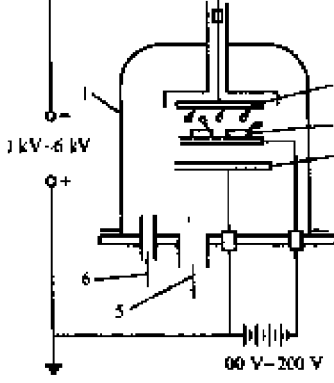
一、溅射镀膜的类型及特点

溅射镀是将镀膜材料作为阴极,加 1 kV~10 kV 的负高压,工

件作为阳极，一般接地。先将系统抽至高真空(10^{-7} Pa)状态，充入工作气体(如 Ar 气)至 10^{-4} Pa \sim 10^{-1} Pa，工作气体在正负极间高压的作用下辉光放电产生大量的 Ar 离子。Ar 离子在电场作用下向阴极靶加速运动轰击阴极，入射离子与靶材原子产生能量交换，使靶材原子获得相当的能量，克服原子间结合力的约束飞向阳极，到达工件表面形成膜层。表 13.3-1 是溅射镀膜的类型及特点。

表 13.3-1 溅射镀膜的类型及特点

类型	特点	示意图
<p style="text-align: center;">二极溅射镀</p>	<p>镀膜材料为阴极，工件作为阳极，正负极间施加高压。结构简单，电流密度小，溅射速率低，沉积速度慢，工件温升较高。只能沉积导电膜</p>	 <p>1—靶阴极；2—氩离子；3—电子；4—金属原子；5—工件；6—工件架；7—靶电源；8—阴极暗区；9—等离子体区</p>
<p style="text-align: center;">三极溅射</p>	<p>在二极离子镀的基础上增加热阴极，发射热电子。热阴极接负偏压，热电子在电场的吸引下穿过靶与基板间的等离子体区，增加了电子的碰撞几率。电流密度提高，放电气压可降至 10^{-4} Pa$\sim$$10^{-1}$ Pa，放电电压降低，提高了溅射速率，改善了膜层质量</p>	 <p>1—靶阴极；2—金属原子；3—氩离子；4—氩原子；5—电子；6—灯丝；7—灯丝偏压电源；8—灯丝加热电源；9—靶电源；10—工件；11—工件架</p>

类型	特点	示意图
射频频射	<p>装置与二极溅射相似,在两极间施加频率为 13.56 MHz(射频)的电压。在电压的正半周,等离子体中电子中和靶材周围的正电荷,在负半周,靶材受到离子的加速轰击,溅射出来的原子或分子在工件上沉积成膜。射频频射可沉积导体、半导体和绝缘膜,沉积速率快,膜层致密,孔隙少、纯度高,膜的附着力好</p>	 <p>1—磁线圈; 2—靶阴极; 3—等离子体区; 4—工件; 5—高频电源</p>
磁控溅射	<p>在与靶表面平行的方向施加磁场,磁场与电场正交,磁场方向与阴极表面平行。电子受正交电磁场罗伦兹力的作用,在靶面上做旋转运动,增加碰撞电离几率,使气体的离化率和靶得到的离子流密度大幅度提高,获得高的溅射速率和沉积速率</p>	 <p>1—磁体; 2—靶阴极; 3—靶刻蚀区; 4—磁力线; 5—靶电源; 6—阳极; 7—基体; 8—偏压电源</p>
偏压溅射	<p>在一般溅射装置的基础上,在工件上加直流偏压,使工件相对于阳极为负电位,在薄膜沉积过程中工件受到带电离子的轰击,可以从薄膜表面清除吸附气体,提高沉积原子在薄膜表面的扩散和参加化学反应的能力,提高薄膜的密度和成膜能力</p>	 <p>1—溅射室; 2—阴极; 3—基片; 4—阳极; 5—接抽气系统; 6—氩气入口</p>

续表

类型	特点	示意图
反应溅射	以纯金属作为溅射靶材。在工作气体中混入适量的 O_2 、 N_2 、 NH_3 、 CH_4 、 H_2S 等活性气体,在溅射沉积的同时生成特定的化合物。可沉积氧化物、碳化物、氮化物、硫化物薄膜	

二、溅射镀膜工艺与应用

(一) 镀膜工艺

溅射镀膜由镀前处理、装件、抽真空、烘烤与轰击、溅射沉积、冷却、取件、后处理构成。对于磁控溅射,应检查磁控靶的绝缘情况,屏蔽罩与靶应有很好的绝缘性,应该注意清理磁控靶表面吸附的磁性尘屑。磁控溅射靶在第一次镀件前需对新靶进行一次溅射处理,清除靶材表面的氧化或污染层。

(二) 溅射镀膜的典型应用

溅射镀膜的典型应用如表 13.3-2 所示。

表 13.3-2 溅射镀膜的典型应用

用途	镀膜材料	基体材料
耐磨损	TiN_2 、 TiC 、 HfN 、 Cr 、 Pt 、 Ta 、 CrN 、 CrC	高速钢、模具钢
耐腐蚀	TiN 、 TiC 、 Cr 、 Ta 、 CrN 、 CrC 、 Al 、 Zn 、 Cd 、 Ti	普通钢
耐热	W 、 Ti 、 Ta 、 Mo 、 $Co-Cr-Al$ 合金	钢、不锈钢、耐热钢
润滑	Au 、 Ag 、 Cu 、 Pb 、 $Cu-Au$ 、 $Pb-Sn$ 、 MnS_2	高温合金、轴承钢
太阳能电池	Si 、 Ag 、 Ti 、 In_2O_3	玻璃
光学反射膜	Al 、 Ag 、 Cu 、 Au	玻璃、陶瓷、塑料

续 表

用 途	镀 膜 材 料	基 体 材 料
绝缘层	SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3	
导电膜	Ir_2O_3 、 SnO_2	
软磁膜	$\text{Fe}-\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}-\text{Si}-\text{Al}$ 、 $\text{Ni}-\text{Fe}-\text{Mo}$	
硬磁膜	$\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Co 、 $\text{Co}-\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}-\text{Bi}$ 、 $\text{Mn}-\text{Al}-\text{Ce}$	
电阻膜	Ta 、 $\text{Ta}-\text{N}$ 、 $\text{Ta}-\text{Si}$ 、 $\text{Ni}-\text{Cr}$	
压电膜	ZrO 、 PZT 、 BaTiO_3 、 LiNbO_3	
装饰膜	Cr 、 Al 、 Au 、 Ag 、 TiN	

第四节 离子镀

一、离子镀的类型及特点

(一) 概述

离子镀是结合真空蒸镀和溅射镀两种技术而发展起来的沉积技术。在真空条件下,采用适当的方式使镀膜材料蒸发,利用气体放电使工作气体和被蒸发物质部分电离,在气体离子和被蒸发物质离子的轰击下,蒸发物质或其反应产物在基体上沉积成膜。离子镀的基本过程包括镀膜材料的蒸发、离子化、离子加速、离子轰击工件表面成膜。根据镀膜材料不同的蒸发方式和气体的离化方式,构成了不同类型的离子镀,表 13.4-1 是几种主要的离子镀。离子镀具有镀层与基体附着性能好、绕射性能好、可镀材质广、沉积速率快等优点。

10^{-1} Pa, 在工件上施加 1 kV~5 kV 的负高压, 工件和蒸发源间产生辉光放电, 氩气被电离, 氩气离子进入工件附近的阴极暗区被电场加速后轰击工件表面, 有效地清除工件表面的气体和污物。由蒸发源蒸发出的金属原子或分子进入辉光放电区后, 一部分被电离成离子, 在电场的作用下加速向工件飞去, 氩离子和金属离子在向工件运动的过程中与金属原子或分子发生非电离碰撞, 把动能传递给金属原子或分子, 从而产生了大量的高能中性粒子, 这些金属离子和高能中性粒子在工件表面沉积成膜。离子镀时, 在工件表面沉积成膜的离子、原子的能量较大, 同时氩离子不断地轰击工件和膜层表面, 清除了结合不牢的原子和吸附于表面的残余气体分子, 改变了成膜的初始过程和膜层生长过程, 使膜层性能有很大改善, 附着力提高。在离子镀过程中, 膜层沉积和溅射剥离两个过程是同时存在的, 显然只有膜层沉积速率大于溅射作用才能成膜。

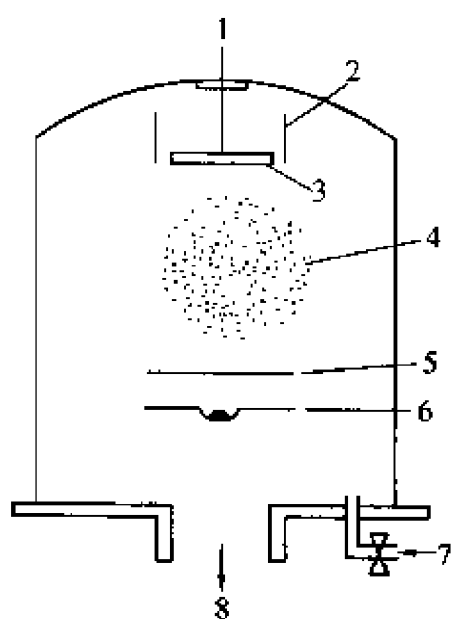


图 13.4-1 离子镀原理图

1—接负高压; 2—接地屏蔽; 3—基板; 4—等离子体;
5—挡板; 6—蒸发源; 7—氩气阀; 8—真空系统

直流二极型离子镀得到的膜层附着力和绕射性较好, 缺点是

工件温升高, 较低的真空度易造成膜层污染。

(三) 射频离子镀

在蒸发源和工件之间设置高频线圈, 工件接负偏压, 蒸发源采用电阻加热或电子束加热, 如图 13.4-2 所示。线圈的激励频率为 13.56 MHz, 离化靠射频激励, 电子在高频电场作用下, 沿圆周做振荡运动, 增加了和气体与金属粒子的碰撞几率, 在 10^{-1} Pa~ 10^{-3} Pa 的高真空下能稳定放电, 离化率可达 10%。工件温升高, 容易控制。

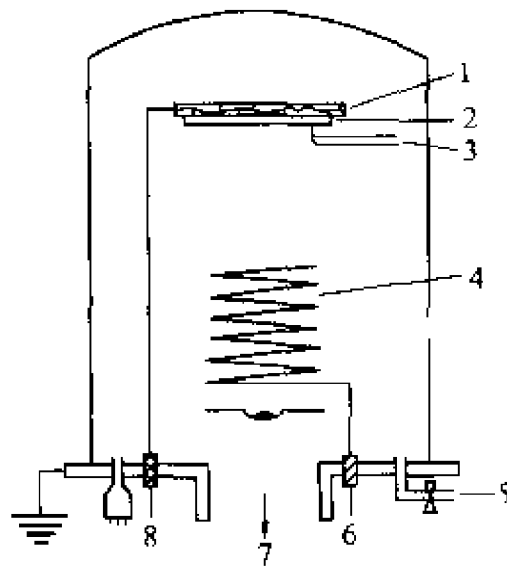


图 13.4-2 射频离子镀

- 1- 阴极; 2- 基片; 3 热电偶; 4- 射频线圈;
5 进气口; 6 射频电源; 7- 抽气系统; 8 直流电源

(四) 反应离子镀

在离子镀过程中, 导入能和金属蒸气起反应的气体, 采用适当的方法使金属蒸气和反应气体的分子、原子激活离化, 促使发生化学反应, 能得到所需要的化合物膜层。

为提高反应气和金属蒸气分子、原子的活性, 提高高能离子和高能中性原子的数量, 有利于化合物膜层的形成而采用的一种装置如图 13.4-3 所示。用 e 形电子枪作为蒸发源, 为保证电子枪稳定工作, 真空度应维持在 5×10^{-2} Pa 左右, 为此, 将电子枪室和

镀膜室分开。镀膜室充入反应气后,真空度在 10^{-1} Pa 左右,以保证放电、离化和反应沉积能顺利进行。蒸发镀膜材料的坩埚在镀膜室内,在蒸发源与工件之间设置一个金属环状电极,称为探极,探极加 20 V~150 V 的正偏压,反应气体从蒸发源和探极间送入镀膜室内。

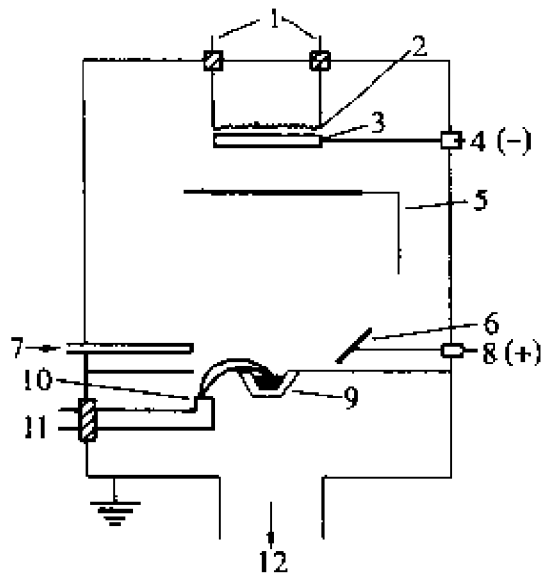


图 13.4-3 反应离子镀原理简图

- 1—交流电源; 2—基片加热器; 3—基片; 4—基片偏压电源;
 5—挡板; 6—探极; 7—气体导入口; 8—探极电源; 9—水冷铜坩埚;
 10—电子枪; 11—电子束电源; 12—抽气系统

电子枪产生的电子束通过两真空室之间的差压孔进入镀膜室,打到坩埚中的镀膜材料上。电子束中的高能电子携带几千至上万电子伏的能量,它不仅熔化镀料,而且在镀料表面激发出二次电子。二次电子受到探极电场的吸引并被加速,与镀膜材料蒸气以及反应气体分子碰撞,并使其激发、电离,在探极周围形成等离子体。被激发、电离的镀膜材料原子和反应气体分子的活性很高,它们在探极周围到工件的空间里反应形成化合物,并沉积在工件表面。

活性反应离子镀的离化率较高,在较低温度下可以得到附着

性能良好的化合物膜层。通过调节和改变蒸发速率及反应气体的压力,可以得到不同配比和不同性质的化合物膜层。使用电子束蒸发源时,功率密度高,可以制备高熔点金属的化合物,沉积速率高。

(五) 空心阴极离子镀

空心阴极离子镀是用空心阴极等离子电子束作为蒸发源和离化源的离子镀膜技术,图 13.4-4 是装置示意图。它由水平放置的空心阴极电子枪、水冷铜坩埚、工件、电源和真空系统等部分组成。空心阴极电子枪产生大电流、低电压的电子束,电子束经适当的引弧、聚焦,使其集中飞向作为阳极的坩埚,打在坩埚中的镀膜材料上,使其熔化、蒸发。镀膜材料的蒸发原子与电子发生大量的碰撞电离,形成大量的高能中性粒子。在基板上施加几十至几百伏负偏压,即有大量离子和中性粒子轰击基板沉积成膜。

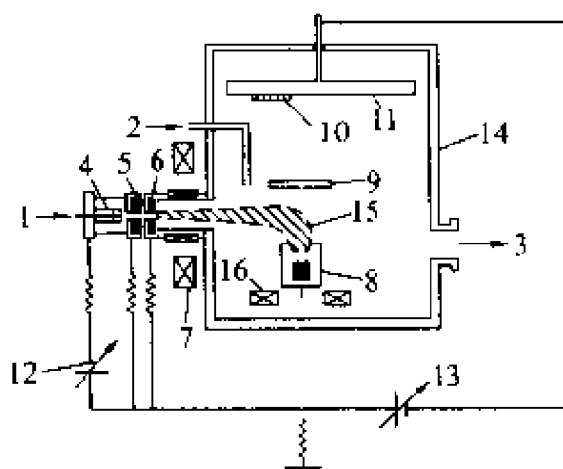


图 13.4-4 空心阴极离子镀装置

1—氩气入口; 2—反应气体入口; 3—真空系统; 4—阴极系统; 5—第一辅助阳极; 6—第二辅助阳极; 7—大磁场线圈; 8—水冷铜坩埚; 9—挡板; 10—基板; 11—基板架; 12—放电电源; 13—偏压电源; 14—真空室; 15—等离子体流; 16—永磁铁

在空心阴极离子镀中,等离子体电子束既是蒸发源又是离化源,金属蒸气通过等离子电子束区域时受高密度电子流中电子的

碰撞而离化,金属原子的离化率可高达 20%~40%。同时,还产生大量的高能中性粒子,它们共同作用于工件表面,达到很好的溅射清洗效果,改善了工件表面成膜的物理条件,膜层致密均匀,附着力较好。

空心阴极离子镀的工作真空度为 0.1 Pa~1 Pa,蒸发原子受气体散射扩散作用大,加之离化率高,大量金属离子受基片负偏压的吸引,具有较好的绕射性。

(六) 多弧离子镀

多弧离子镀是一种采用阴极电弧放电直接蒸发镀膜材料的离子镀技术。将镀膜材料做成阴极靶,接电源负极,镀膜室接地作为阳极,电源电压 0 V~220 V,电流 20 A~100 A。基板接 50 V~1 000 V 负偏压。

用辅助电极与阴极靶瞬间接触引发电弧放电,在阳极与阴极间形成自持弧光放电。弧光放电在阴极表面产生一个或多个明亮的直径为 0.01 μm ~100 μm 阴极弧斑,以 100 m/s 的速度在阴极表面随机运动,阴极弧斑的运动可以用磁场控制。阴极弧斑是一团高温、高压、高密度的等离子体,它的电流密度为 10^5 A/cm²~ 10^8 A/cm²,温度高达 8 000 K~40 000 K,使阴极材料直接从固态汽化并电离,喷发出电子、离子、熔融的镀膜材料微粒和原子。

多弧离子镀的真空室工作气压从高真空至 1 Pa,电弧源都可以稳定工作。阴极弧斑在阴极上的移动使靶材消耗均匀,由于弧斑的运动和采用水冷,尽管弧斑的温度很高,但整个阴极温度不超过 250℃,属于冷阴极弧光放电。由阴极弧斑喷射出的等离子体中包含有电子、离子、原子和细小熔滴。电子流被阳极吸收,维持稳定放电,原子只占物质总量的 1%~2%,其余大部分是离子。镀膜材料的离化率可达 60%~80%,在基板负偏压的作用下,离子流在基板上沉积成膜。等离子体中还有细小熔滴,熔点越高的镀膜材料所产生的熔滴直径越小,熔滴飞溅到膜层上会使膜层粗

续 表

沉积方法	1. 乙
热阴极离子镀	<p>工件预热: 接通弧源冷却水, 打开灯丝电源, 电流为 180 A。镀膜室通氩气, 真空度为 3.3×10^{-3} Pa。升磁偏转电源, 电流为 18 A ~ 22 A。接通电弧电源, 用引弧电源引弧后弧电流控制在 180 A ~ 200 A, 电压 15 V ~ 20 V, 对工件预热 40 min。</p> <p>离子轰击清洗: 调节氩气流量, 真空度为 0.3 Pa 左右, 磁偏转电流调至 8 A ~ 12 A, 弧电流为 80 A ~ 100 A, 弧电压为 10 V ~ 15 V, 接通工件负偏压, 电压控制在 180 V ~ 200 V, 离子轰击清洗时间约 20 min。</p> <p>沉积 TiN: 通入氮气, 分压为 0.29 Pa 左右, 磁偏转电流调至 28 A ~ 30 A, 弧电流为 180 A ~ 200 A, 弧电压为 40 V ~ 50 V, 工件负偏压 80 V ~ 100 V, 进行 TiN 膜沉积。坩埚在低位和高位各沉积 30 min。</p> <p>沉积结束后关闭各路电源、气源。</p>

(二) 离子镀技术的应用

离子镀膜的膜层与基底附着力强、沉积速度快, 在金属、陶瓷、塑料等基体表面沉积可获得耐蚀膜、超硬膜、润滑膜、耐热膜、装饰膜等。

第五节 化学气相沉积

一、化学气相沉积原理

(一) 基本原理

化学气相沉积是在一定温度下, 利用气态化合物或化合物的混合物在基体表面发生化学反应, 生成不挥发的膜层。化学气相沉积一般包括三个过程: 产生挥发性化合物; 把挥发性化合物运载到沉积区; 发生化学反应生成固态产物。为此, 源物质必须是气态或有足够高的蒸气压, 以保证能被输运到沉积区, 反应产物除了膜层物质外必须是挥发性的, 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基体上，化学气相沉积所涉及的化学反应是非均质反应，在适当的基体表面有选择地进行，而不是在整个反应混合物中均匀发生反应的均质反应。

(二) 源物质

1. 气态

在室温条件下为气态的源物质，如甲烷、二氧化碳、氨气、氯气等，它们最利于化学气相沉积，流量调节方便。

2. 液态

一些源物质在室温或稍高一点的温度下，有较高的蒸气压，如 TiCl_4 、 SiCl_4 、 CH_3SiCl_3 等，可用载气（如 H_2 、 N_2 、 Ar ）流过液体表面或在液体内部鼓泡，然后携带该物质的饱和蒸气进入工作室。

3. 固态

在没有合适的气态源或液态源的情况下，只能采用固态原料。有些元素或其化合物在数百度时有可观的蒸气压，如 TaCl_5 、 NbCl_5 、 ZrCl_4 等，可利用载气将其携带进入工作室沉积成膜层。

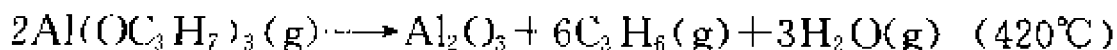
更为普遍的情况是通过一定的气体与源物质发生气-固或气-液反应，形成适当的气态组分向工作室输送。如用 HCl 气体和金属 Ga 反应形成气态组分 GaCl ，以 GaCl 形式向工作室输送。

(三) 化学反应类型

化学气相沉积是利用气态物质在固体表面上进行化学反应，从而生成固态沉积膜层的。

1. 热分解反应

许多元素的氢化物、羟基化合物和有机金属化合物可以以气态存在，在适当条件下会在基体上发生热解生成薄膜。

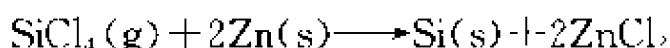


2. 还原反应

用 H_2 作为还原剂还原气态的卤化物、羰基卤化物、含氧卤化物或其他含氧化合物。



也可以采用金属作为还原剂。



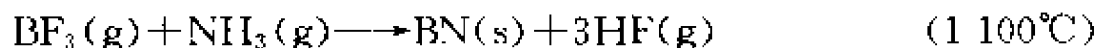
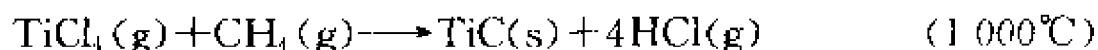
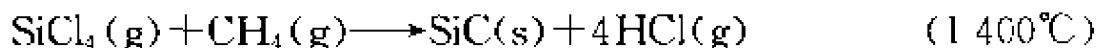
3. 氧化反应

用 O_2 作为氧化剂对气态源物质氧化得到膜层。



4. 化合反应

所需物质的反应先驱物以气态存在并具有反应活性，就可以用化学气相沉积的方法制备化合物膜层，如碳化物、氮化物、硼化物薄膜。



5. 歧化反应

有些元素在气相中存在氧化状态，在不同温度范围内稳定性不同，利用变价特点，可以沉积该元素。如



在 GeI_2 和 GeI_4 中的 Ge 分别是 +2 价和 +4 价，提高温度有利于 GeI_2 的生成。将反应室设为两个温度区，在高温 ($600^\circ C$) 时让 GeI_4 气体通过 Ge 而形成 GeI_2 ，在低温 ($300^\circ C$) 时让 GeI_2 在基底上进行歧化反应生成 Ge。

续表

方法	特点
金属有机化合物化学气相沉积	使用金属有机化合物和氢化物(或其他反应气体)作为原料进行热解化学气相沉积。用金属有机化合物作为初始反应物的主要原因是半导体外延沉积的需要。用该方法可以沉积单晶外延膜、多晶膜和非晶态膜以及氧化物、氮化物、碳化物和硅化物膜层。金属有机化合物的分解反应温度较低,沉积速度较低,膜层中含有杂质
激光辅助化学气相沉积	<p>用激光能量激活化学气相沉积的化学反应,有光热解化学气相沉积和光分解化学气相沉积两类</p> <p>光热解情况下,选择激光波长使反应物质对激光是透明的,而基体是吸收体,在基体上产生局部加热点,沉积仅发生在激光束加热区域。可利用激光束的快速加热和脉冲特性在热敏感基底上进行沉积</p> <p>光分解情况下,依靠光子的能量直接使反应气体发生分解,要求气相对光有高的吸收,常采用紫外光。由于反应是光子激发的,沉积有可能在室温下进行,沉积速率太慢</p>
等离子体化学气相沉积	将等离子体技术用于化学气相沉积过程,将反应气体分子激活成活性离子,降低了沉积温度,使在普通化学气相沉积条件下进行十分缓慢或不能进行的反应得以进行。离子的溅射作用还改善了膜层质量,增加了膜层的附着力

三、等离子化学气相沉积

为了降低化学气相沉积的温度,可以利用多种激发化学反应的方法。等离子化学气相沉积是将气体放电技术用于化学气相沉积,通过辉光放电产生等离子体,等离子体中的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,降低化合物分解或化合所需的能量,降低反应温度,在 $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 以下得到膜层,等离子化学气相沉积的温度如表 13.5-2 所示。

表 13.5-2 等离子化学气相沉积的温度

膜层	化学气相沉积温度($^{\circ}\text{C}$)	等离子化学气相沉积温度($^{\circ}\text{C}$)
TiC	900 ~ 1100	500
TiN	900 ~ 1100	500

续 表

膜层	化学气相沉积温度(°C)	等离子化学气相沉积温度(°C)
WC	1 000	325~525
SiC	1 000~1 400	400~600
SiO ₂	800~1 100	300
Si ₃ N ₄	900~1 200	300~500

等离子体在化学气相沉积中的作用除了激活反应气体,降低反应温度外,对基体及膜层表面有溅射清洗作用,清除掉结合不牢的粒子,增加了膜层与基底的结合力,还能加速反应物在基体表面的扩散作用,提高成膜速度。

化学气相沉积中,等离子体的激发可利用直流、射频和微波多种形式。表 13.5-3 是几种主要等离子体化学气相沉积的工艺特点。

表 13.5-3 主要等离子体化学气相沉积的工艺特点

工艺方法	工艺参数	特 点
直流等离子体化学气相沉积	直流电压(kV): 400 工件负压(kV): 1~2 真空度(Pa): $10^2 \sim 10^3$ 沉积温度(°C): 500~600 沉积速率($\mu\text{m}/\text{h}$): 1~3	反应温度降低,膜层厚度均匀,与基体附着力良好。不能用于非金属基体或薄膜
射频等离子体化学气相沉积	频率(MHz): 13.56 射频功率(W): 500 工件负压(kV): 1~1.5 真空度(Pa): $10^2 \sim 10^3$ 沉积温度(°C): 200~500 沉积速率($\mu\text{m}/\text{h}$): 1~3	放电可采用电感耦合或电容耦合,可用于沉积无机膜,如氮化硅、二氧化硅膜,反应温度降低
射频加直流等离子体化学气相沉积	频率(MHz): 13.56 射频功率(W): 100~500 工件负压(kV): 1.5 沉积温度(°C): <600	膜层硬度随工件所加负偏压提高而增加,沉积速率随反应室压力、射频功率提高而增加

续表

工艺方法	工艺参数	特点
微波等离子体化学气相沉积	频率(GHz): 2.15 功率(kW): ~75	微波放电能在 10^{-1} Pa~ 10^3 Pa 的大范围内产生, 能量转换率高, 能产生高密度等离子体, 反应气体活化程度高

四、制备耐磨耐蚀膜的化学反应

化学气相沉积可以制备多种类型的膜层, 其中一个重要应用就是制备耐磨耐蚀膜层, 如工模具和硬质合金的表面超硬耐磨涂层, 能够显著提高使用寿命。表 13.5-4 列出了一些耐磨耐蚀膜层的化学反应。

表 13.5-4 某些耐磨耐蚀涂层的沉积方法

膜层成分	初级反应物	沉积温度(°C)	沉积压力(Pa)	工艺方法
B ₄ C	BCl ₃ - CH ₄ - H ₂	700~1000	101 323	CVD
	BCl ₃ - CH ₄ - H ₂	1 025~1 225	6 666	CVD
TiC	TiCl ₄ - CH ₄ - H ₂	1 000~1 200	101 323	CVD
	TiCl ₄ - C ₄ H ₈ - H ₂	850~1 200	101 323	CVD
	TiCl ₄ - CH ₄ - Ar	500		PVD
SiC	SiCl ₄ - CH ₄ - H ₂	950~1 150	29 330~47 995	CVD
	SiCl ₄ - C ₃ H ₈ - H ₂	450~1 175	101 323	CVD
	SiH ₄ - C ₂ H ₂	200~500		PVD
HfC	HfCl ₄ - CH ₄ - H ₂	1 250~1 450	2 666	CVD
	HfCl ₄ - CH ₄ - H ₂	1 000~1 300	101 323	CVD
ZrC	ZrCl ₄ - CH ₄ - H ₂	1 125~1 390	101 323	CVD
	Zr - CH ₂ Cl ₂ - H ₂ - CH ₄	1 000~1 400	101 323	CVD
WC	WCl ₆ - CH ₄ - H ₂	900~1 150	666~13 332	CVD
W ₂ C	WF ₆ - C ₆ H ₆ - H ₂	500~700	666~6 660	CVD
Cr ₃ C ₂	CrCl ₃ - C ₄ H ₁₀ - H ₂	900~1 200	101 323	CVD

续表

膜层成分	初级反应物	沉积温度(°C)	沉积压力(Pa)	工艺方法
TaC	TaCl ₅ - CH ₄	850~1 000	101 323	CVD
TiN	TiCl ₄ - N ₂ - H ₂	1 040	24 664~25 331	CVD
	TiCl ₄ - N ₂ - H ₂	1 000~1 050	101 323	CVD
	TiCl ₄ - NH ₃	400~700	101 323	CVD
	TiCl ₄ - N ₂ - H ₂	200~500		PVD
BN	BCl ₃ - NH ₃ - H ₂	1 550~1 850	213~645	CVD
	B ₂ H ₆ - NH ₃ - H ₂	700~1 250	101 323	CVD
	BCl ₃ - NH ₃ - H ₂	25~1 000		PVD
	B ₂ H ₆ - NH ₃	300		PVD
HfN	HfCl ₄ - N ₂ - H ₂	1 200	101 323	CVD
	HfCl ₄ - N ₂ - H ₂	1 000~1 300	101 323	CVD
Si ₃ N ₄	SiCl ₄ - NH ₃ - H ₂	1 100~1 500	6 660~39 996	CVD
	Si ₂ Cl ₆ - NH ₃ - H ₂	800~1 300	3 333~13 332	CVD
	SiCl ₄ - NH ₃ - H ₂	250~500		PVD
	SiH ₄ - NH ₃	250~300		PVD
	SiH ₄ - N ₂	350		PVD
AlN	AlCl ₃ - NH ₃ - H ₂	700~1 200	101 323	CVD
	AlBr ₃ - NH ₃ - H ₂	400~900	101 323	CVD
	AlBr ₃ - NH ₃ - H ₂	200~840		PVD
TiN - BN	TiCl ₄ - BCl ₃ - NH ₃ - H ₂	1 400	1 332	CVD
TiB ₂	TiCl ₄ - BCl ₂ - H ₂	750~1 050	101 323	CVD
	TiCl ₄ - B ₂ H ₆	600~900	101 323	CVD
Al ₂ O ₃	AlCl ₃ - CO ₂ - H ₂	1 000~1 200	13 332	CVD
	AlCl ₃ - H ₂ O	250~1 000	266~1 000	CVD
TiO ₂	TiCl ₄ - H ₂ O	800~1 000		CVD
	TiCl ₄ - O ₂	200~400		PVD

第十四章 镀层性能检测

第一节 镀层厚度

一、镀层厚度测量方法

金属镀层厚度的测量方法很多,根据在镀层厚度测量过程中基体材料是否损坏,分为有损检测和无损检测。

有损检测方法:金相显微镜法、电解法、化学溶解法。

无损检测方法:磁性法、涡流法、 β 射线法、荧光X射线法、测微计测量法。

检测方法的选择要根据基体材料和表面镀层的特性、检测设备的局限性和检测精度的要求进行。

电镀生产线上通常选用无损检测方法进行测量,检测速度快,能满足电镀加工的一般厚度检测要求。

对于镀层厚度要求高或对所检测的数据有疑义时,可选择金相显微镜测量法。金相显微镜测量法通常作为镀层厚度检测仲裁方法。

各种覆盖层厚度测量的适用范围参见表 14.1-1,各种测量方法可测厚度范围参见表 14.1-2。

表 14.1.1 各种覆盖层厚度测量方法的适用范围

覆盖层 基体	铝及其合金	阳极氧化层	铬	铜	金	铅	镍	白催化 镀镍	钨	银	锡	锡铅合金	釉瓷和 搪瓷	锌
铝及其合金	—	E	BC	BC	B	BC	FCM*	BC**E**	B	BC	BC	B***C***	E	BC
铜及其合金	—	F	C	C ^(仅在黄铜和青铜上)	B	BC	CM*	C**M*	B	BC	BC	B***C***	E	C
铁及其合金	—	E	B	B	B	B	BM*	B	B	B	R	R***	—	B
镍	—	—	BC	C	B	BC	—	—	B	BC	BC	B***C***	—	C
镍钴铁合金	—	—	M	M	BM	BCMCM*	CM*	C**M*	BM	BM	BM	B***C***M	—	BM
非金属	BE	—	BC	BC	B	BC	BCM*	BC**	B	BC	BC	B***C***	—	BC
银	—	—	B	B	B	BC	BM*	B	—	—	—	B***	E	B
铜(磁性)	BM	—	CM	CM	BM	PCMCM*	CM*	C**M*	BM	PCM	PCM	B***C***M	M	PCM
铜(非磁性)	B	—	C	C	B	BC	CM*	B**C**M*	B	BC	BC	B***C***	E	BC
钽	—	—	—	B	B	B	BM*	B	B	B	B	B***	—	B
锌及其合金	—	—	B	C	B	B	M*	—	B	B	B	B***	—	—

注: B— β 射线反向散射仪; C—库仑仪; E—滴流仪; M—磁性仪。

* 此方法对覆盖层导电率变化敏感。

** 此方法对覆盖层中磷或铜的含量变化敏感。

*** 此方法对合金的成分敏感。

表 14.1-2 各种厚度测量方法的可测厚度范围

仪器类型	厚度范围(μm) (测量误差应小于 10%)
磁性仪,对于钢上的非磁性覆盖层	5~7500
磁性仪,对于镍覆盖层	1~125
涡流仪	5~2000
X射线光谱仪	0.25~65
β 射线反向散射仪	0.1~100
光切显微镜	5~数百
库仑仪	0.25~100
金相显微镜	8~数百
轮廓仪	0.01~100

二、金相显微镜法

(一) 特点

此法是比较早采用的光学测厚法,采用光学显微镜测定垂直于试样表面截去的金相磨片上的镀层厚度,属有损检测范围。

金相显微镜法检测精度高,可达到的最小误差约为 $\pm 0.8 \mu\text{m}$,因此常作为金属镀层和氧化膜层厚度检测的仲裁测量。

(二) 金相显微镜法检测的主要程序

1. 试片加工

根据测量要求在关键部位之一处或多处选取试样,样品长度应不小于 20 mm,试样切取的横截面应垂直于待测镀层。为了防止检测试样变形、倒滑和脱层,试样至少涂以 $10 \mu\text{m}$ 厚的保护层,保护层的硬度应与被测镀层的硬度相近,两者的颜色需有较好的对比度。为便于磨制,试样可用专用的固定夹具,也可用热固性塑料或热塑性塑料进行镶嵌。试样磨制时所采用的压力应为与被测

镀层相适应的最小压力,保证镀层无变形、脱层等现象出现。

试样抛磨采用逐次变细的磨料,最后可用 600 粒度的磨料或更细的磨料。试样在磨制加工时,磨制方向可与镀层截面成 45° ,每当磨料向较细粒度变换一次,磨制方向与前一次方向改变 90° 。

2. 侵蚀

经磨制的试样一般可直接进行金相显微镜测厚。当镀层与基体材料界线不明确时,可将磨好的试片进行适当地化学侵蚀后进行金相显微镜测厚,表 14.1-3 列出截面显微镜测厚常用的侵蚀剂。

表 14.1-3 镀层厚度测量常用侵蚀剂

成 分	含 量	用 途
硝酸(HNO_3 , $d=1.12$)	5 mL	钢表面镀镍和镀铬,侵蚀钢基体
乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95%)	95 mL	
三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	10 g	钢、铜及铜合金表面的金、铅、银、镍镀层 钢上铜镀层 侵蚀钢、铜及铜合金
盐酸(HCl , $d=1.19$)	2 mL	
乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	98 mL	
硝酸(HNO_3 , $d=1.42$)	50 mL	钢、铜及铜合金表面多层镍 侵蚀镍
冰醋酸(CH_3COOH)	50 mL	
过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$	10 g	铜及铜合金表面锡镀层 侵蚀铜及铜合金
氢氧化铵(NH_4OH)	2 mL	
蒸馏水(H_2O)	90 mL	
硝酸(HNO_3 , $d=1.42$)	5 mL	铝及其合金表面镍和铜镀层 侵蚀铝及其合金
氢氟酸(HF , $d=1.14$)	2 mL	
蒸馏水(H_2O)	93 mL	
铬酐(CrO_3)	20 g	镍基合金表面镍和铜镀层 钢上锌和镉镀层 侵蚀锌及其合金、镉
硫酸钠(Na_2SO_4)	1.5 g	
蒸馏水(H_2O)	100 mL	
氢氟酸(HF , $d=1.14$)	2 mL	铝及其合金表面氧化膜 侵蚀铝及其合金
蒸馏水(H_2O)	98 mL	
氢氧化铵(NH_4OH)	50 mL	铜及其合金表面镍镀层 侵蚀铜及其合金
双氧水(H_2O_2 , 30%)	50 mL	

3. 测量

测量可采用目镜观测,也可在投影面上或照片上测定。测量试样镀层厚度时,磨抛表面应尽可能与光轴垂直,视场直径一般不大于其本身的 $2/3$,光栅孔径不大于物镜孔径的 $2/3$ 。

测量前和测量后应由同一操作者对测量仪器进行标定。目镜测定重复标定,误差应小于 1% ,载物台测定的两条线的间距应在 $0.2\ \mu\text{m}$ 或在 0.1% 以内。目测镜标定时,将测微计十字线交叉的一边调至与待测片相重合,然后再与另一边相重合,而且每次测定都以同一方向旋动对准,消除回程间隙引起的误差。

测量时,在每一个测量点上至少要测3次。仲裁测定时,每一个测量点上至少测10次。在测量值的统计时,至少在测量端面上测5个测量点,取平均值作为测量结果值。

三、磁性法

(一) 特点

磁性法测厚仪测量镀层厚度是广泛采用的无损测厚的方法之一,广泛应用于电镀生产线镀层厚度的在线检测。磁性法测量的应用主要局限于磁性基体上的非磁性镀层和磁性与非磁性基体上的镍镀层。

磁性法测厚根据其原理的不同,分为磁力法、场强法、矫顽力法和磁感应法。

磁感应法又称磁阻法,其灵敏度高,测量范围宽,测量准确度高,因而被广泛采用。磁感应法的测量精度取决于仪器的设计,标准试样的选择和测量仪器的校准,磁感应法的测量精度一般在 10% 以内。磁性法测厚仪体积小,重量轻,便于携带,操作简单,测量速度快,测量结果精确度高。

(二) 磁性法测厚注意事项

(1) 每种磁性测厚仪对基体金属都有一个最低厚度的要求,

如果基体金属厚度小于极限厚度,测定时应该用与试样材质相同的材料垫在下面。

(2) 采用双极式探头的仪器时,基体金属的机械加工方向或材质的轧制方向对测量结果有影响。因此探头在校正和测量时的取向要一致,或将探头在相互成 90° 的方向进行测量,取平均值。

(3) 测量时探头应垂直置于被测试样表面。

(4) 测量铅和铅合金镀层厚度时,探头表面易被镀层黏附,可在镀层表面涂上油膜,改善重现性。

(5) 含磷量在8%以上的化学镀镍层是非磁性镀层,经热处理后产生磁性,因此应该在热处理前进行测量。需热处理后进行测量时,则仪器必须在经热处理的标准样品表面进行校正。

(6) 镀层厚度检测应进行多点测量,然后用统计方法求出其厚度。

四、涡流法

涡流测厚是利用一个带有高频线圈的探头产生高频磁场,使置于探头下方的被测试样内产生涡流效应。该法主要用于测量非导电基体上的非导电膜层厚度和非导电基体上的单金属导电膜层厚度,在膜层和基体的电导率相差较大时也可测量非磁性导电膜层的厚度。现在普遍应用于铝及铝合金的阳极化膜层的厚度测量,非金属导体上铜箔的厚度测量。涡流法测厚的测量精度一般在 $\pm 10\%$ 以内,厚度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的膜层测量精度偏低。

涡流法测厚时如果基体厚度达不到临界厚度,应在检测试块下垫上与被检测基体相同的金属衬垫。

涡流法测厚测量的膜厚范围宽,但是所选用的工作频率受所选用的基体材料和膜层种类的影响。另外试样的弯曲,表面粗糙度、边缘效应、测量时加在探头上的压力的变化都会影响到膜层的测量精度。

五、电解法

电解法是在精确限定膜层表面积的情况下,以恒定的电流将被试样品作为阳极置于专用电解液中进行电解。以电压的突然变化,确定电解终点。根据电解结束时的耗电量计算表面膜层的厚度。此法不但可以进行单金属镀层、合金镀层的膜层厚度测量,还可以对多层电镀层、各层金属镀层的厚度进行连续测量。同样也可以对多层镍镀层的厚度分别进行测量。电解法测厚的电解液见表 14.1-4。

电解法测量简单,测量速度快,人为影响因素少,测量厚度范围宽,精度高,对 $8\mu\text{m}$ 以内的镀层进行测量时,电解法可作为仲裁测量法。

可采用电解法进行测量的镀覆层基体组合见表 14.1-5。

表 14.1-4 电解法测厚用 电解液

镀层	基体(或中间)金属	电解液组成	含量
锌	钢、铜、镍	氯化钠(NaCl)	100 g/L
镉	钢、铜、镍、铝	碘化钾(KI) 碘溶液(I ₂ , 0.1 mol/L)	100 g/L 1 mL/L
铜	钢、镍、铝	酒石酸钾钠(KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O) 硝酸铵(NH ₄ NO ₃)	80 g/L 100 g/L
	锌	未经稀释的氟硅酸(H ₂ SiF ₄)	最低浓度为 30%(重量比)
镍	钢、铜、铝	硝酸铵(NH ₄ NO ₃) 硫氰酸钠(NaCNS)	30 g/L 30 g/L
铬	钢、镍、铝	无水硫酸钠(Na ₂ SO ₄)	100 g/L
	铜	盐酸(HCl, $d=1.19$)	175 mL/L
银	钢、镍	硝酸钠(NaNO ₃) 硝酸(HNO ₃ , $d=1.42$)	100 g/L 1 mL/L
	铜	硫氰酸钾(KCNS)	180 g/L

续 表

镀层	基体(或中间)金属	电解液组成	含量
锡	钢、铜、镍	盐酸(HCl, $d=1.18$)	175 ml/L
	铝	无水硫酸钠(Na_2SO_4)	100 g/L

表 14.1-5 电解法测厚的适用范围

覆盖层	基 体							
	铝 ^①	铜和铜合金	镍	Ni-Co-Fe合金(如 Kovar)	银	钢	锌	非金属
铜	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓
铬	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓
铜	✓	仅在黄铜和铍铜上	✓	×	×	✓	✓	✓
铅	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓
镍	✓	✓	×	✓	×	✓	×	✓
化学镀镍 ^②	✓	✓	✓	✓	×	✓	×	✓
银	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓
锡	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓
锡-铅合金 ^③	✓	✓	✓	✓	×	✓	×	✓
锌	✓	✓	✓	×	×	✓	×	✓

注：① 对于某些铝合金，可能难于检测电解池的电压变化。② 这些覆盖层的磷或硼含量在一定限度内才能使用电解法。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组合。

六、化学溶解法

化学溶解法是选用合适的腐蚀液，该腐蚀液只腐蚀膜层，不腐蚀基体。根据完成腐蚀过程所消耗的腐蚀液量或腐蚀所消耗的时间或腐蚀掉的镀膜层的质量计算出膜层的厚度。化学溶解法包括：点滴法、液流法和称重法。化学溶解法测量简单，但准确度低。

续表

镀层名称	基体金属	溶液组成(g·L)	测量终点的特征	溶液在镀层表面停留的时间(s)
铬	钢、铜和铜合金及镍	盐酸(HCl, $d=1.19$)(mL) 100 蒸馏水(H ₂ O)(mL) 300	呈现基体金属	60
锡铅合金	钢、铜和铜合金	氟硼酸(HBF ₄)(mL) 10 过氧化氢(H ₂ O ₂ , 30%)(mL) 25 蒸馏水(H ₂ O)(mL) 90	呈现基体金属	30

表 14.1-7 薄铬层厚度测定时的每秒厚度值

温度(°C)	厚度($\mu\text{m}/\text{s}$)	温度(°C)	厚度($\mu\text{m}/\text{s}$)	温度(°C)	厚度($\mu\text{m}/\text{s}$)
10	0.0161	17	0.0188	24	0.0239
11	0.0164	18	0.0193	25	0.0249
12	0.0168	19	0.0198	26	0.0264
13	0.0172	20	0.0203	27	0.0274
14	0.0176	21	0.0211	28	0.0300
15	0.0180	22	0.0218	29	0.0325
16	0.0185	23	0.0226	30	0.0351

表 14.1-8 点滴法测定镀层厚度时的 h_n ($\mu\text{m}/\text{s}$)

镀层 温度/°C	镍	铜	锌	锡铅合金		铜	铬	银	锡
				含锡 39%~40%	含铅 51%~61%				
10		0.79	0.78	--		在 10°C~ 30°C的 范围内 均为 1.2		在	在
11		0.81	0.82	--			18°C~	12°C~	
12	0.55	0.83	0.87	0.68	0.53		25°C的	30°C的	
13	0.57	0.85	0.91	0.70	0.54		范围内	范围内	
14	0.59	0.87	0.96	0.72	0.55		均为	均为	
15	0.61	0.89	1.01	0.73	0.56		1.10	0.55	

续表

温度℃	镀层			锡铅合金		铜	铬	银	锡
	镍	铜	锌	含锡	含铅				
				39%~40%	51%~61%				
16	0.63	0.93	1.05	0.75	0.57				
17	0.65	0.97	1.09	0.77	0.57				
18	0.67	1.01	1.14	0.79	0.58		1.06		
19	0.69	1.05	1.18	0.81	0.58				
20	0.70	1.08	1.24	0.83	0.59				
21	0.71	1.11	1.27	0.84	0.60				
22	0.72	1.14	1.32	0.86	0.60				
23	0.73	1.16	1.36	0.88	0.61				
24	0.74	1.18	1.40	0.90	0.62				
25	0.75	1.20	1.45	0.92	0.63				
26		1.21	1.52	0.94	0.63				
27		1.23	1.59	0.96	0.64				
28		1.24	1.66	0.97	0.65				
29		1.25	1.73	0.99	0.65				

(二) 液流法

液流法是在点滴法的基础上进一步发展而来的,它增加了自动滴液和计时装置,其原理与点滴法相同。可根据溶解镀膜的时间计算出膜层的厚度。

液流法使用的溶液成分见表 14.1-9,单位时间腐蚀的镀层厚度见表 14.1-10。

表 14.1-9 液流法使用的溶液成分

镀层名称	基体金属	溶液组成(g/L)		测量终点的特征
锌	钢铁	硝酸铵(NH ₄ NO ₃)	70	钢表面呈现玫瑰红色斑点
		硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)	7	
		盐酸(HCl, 1 mol/L)(mL/L)	70	

表 14.1-10 单位时间腐蚀的镀层厚度($\mu\text{m/s}$)

镀层 温度 $^{\circ}\text{C}$	锌镀层	铜镀层	镍镀层	银镀层	锡镀层	铜锡合金 镀层(含锡 10%左右)	镉镀层	黄铜 镀层	铬镀层	锡铅合 金镀层
5	0.110	0.502								
6	0.425	0.525								
7	0.140	0.549								
8	0.445	0.574								
9	0.470	0.500								
10	0.485	0.526	0.235	0.302	0.370	0.420	0.680			
11	0.500	0.553	0.250	0.310	0.382	0.440	0.700			
12	0.515	0.681	0.270	0.320	0.394	0.460	0.720			
13	0.530	0.710	0.290	0.330	0.406	0.480	0.745			
14	0.545	0.733	0.315	0.340	0.418	0.500	0.770			
15	0.560	0.741	0.340	0.350	0.430	0.520	0.795	0.526	0.694	1.075
16	0.571	0.806	0.376	0.360	0.442	0.540	0.820	0.560	0.101	1.145
17	0.589	0.840	0.424	0.370	0.455	0.560	0.845	0.594	0.109	1.204
18	0.610	0.876	0.467	0.380	0.470	0.580	0.875	0.629	0.120	1.265
19	0.630	0.913	0.493	0.390	0.485	0.602	0.905	0.664	0.131	1.300
20	0.645	0.952	0.521	0.403	0.500	0.626	0.935	0.699	0.139	1.333
21	0.670	0.993	0.546	0.413	0.515	0.647	0.965	0.734	0.147	1.389
22	0.690	1.036	0.575	0.420	0.530	0.668	1.000	0.768	0.156	1.420
23	0.715	1.100	0.606	0.431	0.545	0.690	1.035	0.802	0.164	1.449
24	0.740	1.163	0.641	0.443	0.562	0.712	1.075	0.836	0.169	1.461
25	0.752	1.223	0.671	0.450	0.580	0.732	1.115	0.870	0.176	1.515
26	0.775	1.273	0.709	0.460	0.598	0.755	1.160			
27	0.790	1.333	0.741	0.465	0.616	0.778	1.205			
28	0.808	1.389	0.769	0.470	0.630	0.800	1.250			
29	0.824	1.429	0.800	0.475	0.652	0.823	1.300			
30	0.833	1.471	0.833	0.480	0.670	0.847	1.350			
31	0.850	1.515	0.862			0.870	1.410			
32	0.870	1.560	0.893			0.892	1.470			
33	0.833	1.610	0.923			0.915	1.530			
34	0.900	1.660	0.953			0.938	1.590			
35	0.917	1.710	0.983			0.960	1.655			

续 表

镀层 温度℃	锌镀层	铜镀层	镍镀层	银镀层	锡镀层	铜锡合金 镀层(含锡 10%左右)	镉镀层	黄铜 镀层	铬镀层	锡铅合 金镀层
36	0.934	1.760	1.015				1.720			
37	0.951	1.810	1.015				1.790			
38	0.963	1.860	1.080				1.850			

(三) 腐蚀称重法

腐蚀称重法是在确定膜层试样面积的基础上,将试样置于专用的腐蚀液中,通过化学腐蚀或电解腐蚀,将膜层完全腐蚀为止。根据试样腐蚀前后的重量,计算出膜层的厚度。腐蚀称重法的溶液成分及操作条件见表 14.1-11。

表 14.1-11 腐蚀称重法的溶液组成与工艺条件

镀层	基体金属	溶液组成(g/L)		工作温度 (℃)
锌、铬、锡	钢铁	盐酸(HCl, $d=1.19$)(mL) 二氧化二锡(Sb_2O_3)(g)	1 000 20	室温
铜及铜合金	钢铁	铬酐(CrO_3) 硫酸铵[(NH_4) $_2$ SO $_4$]	275 110	室温
镍	钢、铜和铜合金	硝酸(HNO $_3$, 70%)	-	室温
铬	镍、铜和铜合金	盐酸(HCl, $d=1.19$) 蒸馏水(H $_2$ O)	1(V) 1(V)	20~40
银	钢、铜和铜合金	硫酸(H $_2$ SO $_4$, $d=1.84$)(mL) 硝酸铵(NH $_4$ NO $_3$)(g)	1 000 50	50
锡	铜和铜合金	盐酸(HCl, $d=1.19$)(mL) 硝酸铵(NH $_4$ NO $_3$)(g) 蒸馏水(H $_2$ O)(mL/L)	10 20 100	室温
氧化膜	铝和铝合金	磷酸(H $_3$ PO $_4$, $d=1.71$) 铬酐(CrO_3)	52 20	90~100

第二节 镀层硬度

一、测量方法

膜层硬度指标反映了膜层抵抗外来挤压变形的能力,也可以说是膜层材料对塑性变形、硬物划伤、磨损等的抵抗能力。它常作为零件耐磨性的一个重要指标。

在膜层硬度检测中,应尽量减少压痕的深度,压痕深度近似为 $t/10$, t 为镀层厚度,以消除基体材料对硬度测量值的影响,提高测量的精度。

鉴于电镀层和铝氧化膜层等表面镀覆层的厚度一般较小(通常在几十微米以内),为了消除基体材料对镀覆层硬度检测的影响,通常采用显微维氏或努氏硬度法测量硬度。

二、维氏显微硬度

维氏显微硬度测量使用两对面夹角 α 为 136° 的金刚石四棱锥体压头。压头在试验力作用下压入试样镀层表面或剖面,保持一定时间后卸除试验力,在样品上获得正方形锥体压痕,测量压痕对角线长度,按 14.2-1 式计算或查表得到显微硬度值。

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (14.2-1)$$

式中 HV——显微硬度值;
F——试验负荷(N);
d——压痕对角线长度(mm)。

三、努氏硬度

努氏硬度使用的金刚石压头是对面角分别为 $172^{\circ}30'$ 和 130° 的四角棱锥,在试样上得到长短对角线长度比为 7:1 的棱形压痕,按 14.2-2 式计算或查表得到努氏显微硬度值。

$$HK = 14.229 \times \frac{0.102F}{l^2} \quad (14.2-2)$$

式中 HK——努氏硬度值;
F——试验负荷(N);
l——压痕长对角线长度(mm)。

四、镀层硬度测定注意事项

(一) 试样

试样应经过除油、研磨和抛光处理,表面应无油污、平整和光滑。若测量断面硬度时,应按金相试样制备要求进行。尽量减小试样表面状态对测量精度的影响。

(二) 硬度测量要求

1. 维氏硬度

(1) 压痕的每一个角与镀层的任一边的距离至少为对角线长度的一半。

(2) 每一个压痕中,两条对角线长度值相差应小于 5%。

(3) 每一个压痕中,每条边的长度值相差应小于 5%。

(4) 镀层厚度应大于对角线平均长度的 1.4 倍。

2. 努氏硬度

(1) 软镀层(铝、铜、锌、镉、银等)的厚度应达到 $40 \mu\text{m}$ 。

(2) 硬镀层(铬、镍、钴、铁和硬的贵金属及其合金等)应达到 $25 \mu\text{m}$ 。

(3) 镀层厚度应达到压痕较长的对角线长度的 0.35 倍。

(三) 负荷

在膜层厚度允许的条件下,应尽量选择较大的负荷,减少测量中的相对误差。要确保测量误差小于 5%,压痕对角线长度应大于 $16\ \mu\text{m}$ 。

通常情况下,测量硬度小于 300 HV 的贵金属及其合金和薄的镀层硬度时,负荷为 0.245 N。测定铝表面硬质阳极化膜层硬度时,负荷为 0.490 N。测定硬度大于 300 HV 的非金属材料负荷为 0.981 N。表 14.2-1 是测定不同金属镀层所用负荷的参考值。

表 14.2-1 测定不同金属镀层所用负荷参考值

镀层类型	载荷(N)	镀层类型	载荷(N)
铅	0.05~0.07	镉	0.34~0.46
锡	0.09~0.1	铟	0.47~0.61
铝	0.18~0.32	铬	4~10
铜	0.32~0.94	镍	1.5~3.5
硬银	1~1.5	铝(硬质氧化膜)	1.5~3.5

施加负荷时要平稳、缓慢、无震动和冲击现象。压头压入速度为 $15\ \mu\text{m}/\text{s}\sim 70\ \mu\text{m}/\text{s}$,负荷保持时间为 10 s~15 s。测定温度为 $23\pm 5^\circ\text{C}$,必要时测定应在空调状态下进行。在同一试样上应在不同的部位至少进行 5 次有效测量,取其平均值作为测量值。

第三节 镀层附着力

一、测试方法

基体材料与镀层附着力的评定方法很多,但都是定性检测方

法,目前进行定量测定还存在着困难。表 14.3-1 是各种镀层附着着力检测方法的适用范围。

表 14.3-1 各种镀层附着力检测方法的适用范围

覆盖层金属 附着强度试验	铜	铬	铜	镍	镍+铬	银	锡	锡-镍合金	锌	金
摩擦抛光	•		•	•	•	•	•	•	•	•
钢球摩擦滚光	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
剥离(焊接法)			•	•		•		•		
剥离(贴胶法)	•		•	•		•	•	•	•	•
锉刀试验			•	•	•			•		
凿子试验		•		•	•	•		•		
划线、划格	•		•	•	•	•	•		•	•
弯曲和缠绕		•	•	•	•			•		
磨锯试验		•		•	•			•		
拉伸试验	•		•	•	•	•		•	•	
热震试验		•	•	•	•		•	•		
深引(杯突)	•	•	•	•	•		•	•		
深引(突缘帽)		•	•	•	•	•		•		
喷丸				•		•				
阴极处理		•		•	•					

注:黑点“•”表示覆盖层所适用的试验方法。

二、摩擦法

(一) 摩擦抛光法

在面积小于 6 cm^2 的平面镀层表面上,用一末端为半圆形的球形圆钢摩擦表面 15 s。摩擦时施加一定的压力,使镀层表面只有擦光面无切削现象,观察镀层表面有无出现长大的鼓泡,以判断

的加热温度参见表 14.3-2。

表 14.3-2 镀层热震试验的加热温度

覆盖层金属 基体金属	铬、镍、镍+铬、铜 锡-镍	锡
钢	300℃	150℃
锌合金	150℃	150℃
铜及铜合金	250℃	150℃
铝及铝合金	220℃	150℃

(二) 冷热循环试验

冷热循环试验用于定性测定塑料制品表面的附着力,表 14.3-3 是冷热循环试验条件。

表 14.3-3 冷热循环试验条件

种 类	条 件
A 循环	上限温度 $75 \pm 2^\circ\text{C}$, 下限温度 $20 \pm 5^\circ\text{C}$
B 循环	上限温度 $75 \pm 2^\circ\text{C}$, 下限温度 $-20 \pm 5^\circ\text{C}$
C 循环	上限温度 $75 \pm 2^\circ\text{C}$, 下限温度 $-20 \pm 5^\circ\text{C}$

试验采用先把零件加热到高端温度,保温 1 h,恢复到室温,再把零件转入到低端温度中,按规定反复循环数次后观察镀层表面状态。

经冷热循环试验后,观察镀层表面有无起泡裂纹和脱落现象以便确定镀层的附着力。

根据塑料种类的不同、使用环境的区别确定试验的循环种类和冷热循环次数。

七、塑料基体上电镀层附着力的定量测定

(一) 塑料基体上镀层剥离强度的定量测定

试样为 $75 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的塑料板,在表面上镀覆 $40 \pm 4 \mu\text{m}$ 的镀

铜层。用锋利的刀子沿 100 mm 的长度方向,在距边 25 mm 的位置切割铜镀层至基体,成 25 mm 宽的铜片,用工具将一个端面的铜层轻轻地剥离到约 15 mm 长。用专用夹具夹住铜片,用垂直于表面的力进行剥离,剥离速度为 25 mm/min,记录剥离力直到铜层剥离,取其平均值作为平均剥离力。剥离强度按以下公式计算:

$$F_r = F_p \times \frac{10}{h} \quad (14.3-1)$$

式中 F_r ——剥离强度(N/cm);
 F_p ——剥离力(N);
 h ——切割铜层宽度(mm)。

(二) 塑料基体上镀层拉脱强度的定量测定

取一平板塑料,表面镀覆 $30 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 厚的铜层。另取一个截面面积为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的铜柱或铝柱。用胶粘剂将铜柱或铝柱的截面胶粘在镀有铜的塑料平板上,沿铜柱或铝柱的边缘,用锋利的刀子将镀铜层切割至塑料基体。

用拉力试验机以垂直于镀层的力进行拉脱试验,直至镀铜层与塑料基体剥离,记录拉力值,并计算出拉脱强度。拉脱强度的计算公式如下:

$$F_H = \frac{F}{S} \quad (14.3-2)$$

式中 F_H ——拉脱强度(N/cm²);
 F ——拉脱力(N);
 S ——铜柱或铝柱的截面积(cm²)。

拉脱强度与剥离强度的关系如下:

$$F_H = 5.5 F_r / \delta^{3/4} \quad (14.3-3)$$

式中 F_r ——剥离强度(N/cm);

δ — 被剥离金属镀层的厚度(cm)。

第四节 镀层的孔隙率

孔隙率通常指的是涂层到基体通道中单位面积上气孔的数目。在电镀层中通常指的孔隙是单位面积上从镀层表面穿透至基体金属的细小孔道的数目。孔隙率是镀层检测中的一项重要质量指标,它将影响到镀层的附着性能、耐蚀性能和外观的装饰性能。另外孔隙率对于防渗碳、渗氮、碳-氮共渗有非常重要的作用。

孔隙率的检测有化学腐蚀法、电图像法和渗透法,最常用的是化学腐蚀法和电图像法。

一、化学腐蚀法

(一) 贴滤纸法

贴滤纸法试验检测溶液及检测条件见表 14.4-1。

表 14.4-1 试验检测溶液及检测条件

镀层种类	基体金属或下 层镀层金属	溶液组成(g/L)	贴置时间 (min)	斑点特征
铬-镍-铬、铜-镍-铬	钢铁	铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$] 10 氯化钠(NaCl) 30 氯化铵(NH_4Cl) 60	10	① 蓝色点: 孔隙直至钢体 ② 红褐色点: 孔隙直至铜基体或铜镀层 ③ 黄色点: 孔隙直至镍镀层
铬、镍-铬	铜及其合金	铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$] 10 氯化钠(NaCl) 30 氯化铵(NH_4Cl) 60	10	
镍	钢铁	铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$] 10 氯化钠(NaCl) 20	5	
	铜及其合金	铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$] 10 氯化钠(NaCl) 20	10	

续表

镀层种类	基体金属或下层镀层金属	溶液组成(g/L)	贴置时间(min)	斑点特征
铜-镍, 镍-铜-镍	钢铁	铁氰化钾 $[K_3Fe(CN)_6]$ 10 氯化钠(NaCl) 20	10	④ 玫瑰红色点: 孔隙直至铝基体
铜	钢铁	铁氰化钾 $[K_3Fe(CN)_6]$ 10 氯化钠(NaCl) 20	20	
锡	钢铁	铁氰化钾 $[K_3Fe(CN)_6]$ 10 亚铁氰化钾 $[K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$ 10 氯化钠(NaCl) 60	5	
阴极性镀层	铝及其合金	铝试剂 3.5 氯化钠(NaCl) 10	10	

注: 除铝试剂为分析纯级外, 其他试剂均为化学纯级。

试验检测步骤如下:

(1) 将待检测试样或零件用有机溶剂清洗干净, 使表面无油和其他影响检测结果的污染物, 然后用蒸馏水或去离子水清洗干净, 用无油清洁的压缩空气吹干表面或用滤纸将表面的水分吸干。

(2) 用干净的滤纸浸透专用孔隙率检查溶液敷于待测样品或零件表面, 滤纸和零件表面间不能残留气泡, 使浸有溶液的滤纸与待测产品或零件紧密贴合。

(3) 在规定时间内不断地向滤纸上补加检测溶液, 保持滤纸浸湿并浸透液体。

(4) 达到规定时间后将滤纸放入干净的蒸馏水或去离子水中, 将多余的检测溶液洗净, 放在干净的玻璃板上干燥, 察看滤纸表面的显色点数。

(5) 根据显色点数按式 14.4-1 计算试样或零件表面镀层的孔隙率。孔隙率检测可平行做三个试样取其算术平均值作为最终测定结果。

$$\text{孔隙率} = \frac{N}{S} \quad (\text{点}/\text{cm}^2) \quad (14.4-1)$$

式中 N ——孔隙显色斑点数；
 S ——被测试样或零件的被检测面积(cm^2)。

(二) 浸渍法

试样检测溶液及检测条件见表 14.4-2。

表 14.4-2 试样检测溶液及检测条件

序号	镀层	基体金属或下层镀层金属	溶液成分(g/L)		斑点特征
1	铜	钢	铁氰化钾	10	① 蓝色点：孔隙直至钢体 ② 红褐色点：孔隙直至铜基体或铜镀层 ③ 黄色点：孔隙直至镍镀层
	镍	钢、铜及其合金	氯化钠	15	
	铜-镍、镍-铜-镍-铬 镍-铬 铜-镍-铬	钢、铜及其合金 钢	白明胶	20	
2	阴极性镀层	铝及铝合金	铝试剂 氯化钠 白明胶	3.5 150 10	④ 玫瑰红色点：孔隙直至铝基体

注：1. 除铝试剂为分析纯级外，其他试剂为化学纯级。
 2. 溶液 1 配好后，应存放在棕色玻璃瓶中备用。

试验检测步骤如下：

(1) 用有机溶剂将被检测试样或零件的表面清洗干净，使被检测试样或零件表面无油污和其他影响检测的污染物。用去离子水或蒸馏水清洗干净后，用干净无污染的压缩空气吹干表面或用滤纸吸干表面。

(2) 将被检测试样或零件浸入专用检测液中，5 min 后取出，用滤纸吸取多余水分，晾干后观察显色斑点数。

(3) 根据被检测试样或零件的面积，按式 14.4-2 计算孔隙率。

$$\text{孔隙率} = \frac{N}{S} \quad (\text{点}/\text{cm}^2) \quad (14.4-2)$$

式中 N ——孔隙显色斑点数；
 S ——被测试样或零件的被检测面积(cm^2)。

(三) 涂膏法

腐蚀膏的配方及检测条件见表 14.4-3。

表 14.4-3 腐蚀膏的配方及检测条件

膏剂序号	镀层	基体金属	检验膏成分	斑点颜色
1	所有阴极性镀层	钢	α - α 联吡啶或邻 菲罗啉盐酸 二氧化钛	红色
2	除锡以外所有阴极 性镀层	铜及铜合金	二苯基对二氨脲 乙酸 过硫酸铵 甘油 二氧化钛	红-棕色
3	所有阴极性镀层	铝及铝合金	铝试剂 过氧化氢 二氧化钛	玫瑰色

试验检测步骤如下：

(1) 将被检测试样或零件用有机溶剂清洗干净，使表面无油污和影响检测的其他污染物。

(2) 用去离子水或蒸馏水清洗表面，随后用清洁无污染的压缩空气吹干或用干净滤纸擦干。

(3) 在被检测表面涂覆专用腐蚀膏，5 min~10 min 以后，观察腐蚀膏表面的显色斑点数。

(4) 按式 14.4-3 计算孔隙率。

$$\text{孔隙率} = \frac{N}{S} \quad (\text{点}/\text{cm}^2) \quad (14.4-3)$$

式中 N ——孔隙显色斑点数；
 S ——被测试样或零件的被检测面积(cm^2)。

二、电图像法

电图像法试验步骤如下：

- (1) 用有机溶剂清洗被检测试样或零件,使表面无油污和影响检测的其他污染物。
- (2) 用蒸馏水或去离子水清洗试样或零件。
- (3) 在专用的检测溶液中进行电解处理。
- (4) 取出试样或零件观察表面的显色斑点数。
- (5) 按式 14.4 - 4 计算孔隙率。

$$\text{孔隙率} = \frac{N}{S} \quad (\text{点}/\text{cm}^2) \quad (14.4 - 4)$$

式中 N ——被检测试样或零件表面的斑点数；
 S ——被测试样或零件表面的面积(cm^2)。

第五节 镀层耐蚀性

一、试验方法

镀层耐蚀性评判是镀层是否能够满足设计性能要求的重要指标,是设计人员选择电镀层材料和镀层厚度的重要依据。

镀层耐蚀性试验分为自然条件下的暴露试验和人工条件下的加速腐蚀试验。其中加速腐蚀试验包括:点滴试验、腐蚀膏试验、中性盐雾试验、醋酸盐雾试验、铜盐加速盐雾试验、二氧化硫气体腐蚀试验、硫化氢气体腐蚀试验、硫代乙酰胺腐蚀试验、周期浸润

试验、湿热箱试验、电解腐蚀试验。

各种试验方法都有局限性,试验方法的选择与设计要求、镀层种类和产品使用环境的恶劣程度有关。

二、户外暴露腐蚀试验

(一) 试样

户外暴露腐蚀试验比较真实的反映了带有各种镀覆层的产品在自然大气环境下耐腐蚀性能的数据,给出了镀覆层对于产品的有效保护期。户外暴晒腐蚀试样最好选择平板试样,按要求在表面制备镀覆层。为减少试样边缘效应数据误差,应尽可能加大被检测试样的面积,试样尺寸应大于 50 cm^2 ($5\text{ cm}\times 10\text{ cm}$)。

户外暴晒腐蚀试验也可选择零件或组、部件进行试验,但对于所代表的产品应具有代表性。以零、部、组件进行试验时,其试验面积也应大于 50 cm^2 。面积不够时,应增加零件数量,以确保受试面积。

试验中,每批应取三组试样,以零件进行试验,面积不足 50 cm^2 时要按三组的要求相应增加零件数量。

在进行户外暴晒试验中,被检测试样旁应放置与覆层金属材料相同的金属标准试样,以便评价试验过程中的腐蚀条件。

(二) 试验条件

暴晒试验条件应尽可能与产品使用条件相似。暴晒方式包括:露天暴晒、半封闭暴晒和全封闭暴晒。

1. 露天暴晒

暴晒试样(包括标准试样)应置于专用的框架上,框架的耐蚀性能应能满足暴晒要求,框架上试样的放置应与地平面成 45° 角,试片应面向南方,距地面高度约为 $0.8\text{ m}\sim 1\text{ m}$ 左右,架子附近的绿化应低于 0.2 m 。

2. 半封闭暴晒

试样放置在有屋顶的棚下,试样应垂直于地面放置或与垂直

方向成 15° 或 45° 放置。试样不受阳光直接照射和雨淋, 屋顶距地面高度应达到 3 m, 四周空气流动通畅。

3. 全封闭暴晒

在全封闭暴晒试验中, 暴晒试验条件已基本不受外界环境的影响。

三、加速腐蚀试验

大气暴晒腐蚀试验虽然能较真实地反映镀层在使用过程中的耐蚀性能, 但耗时长, 在实际应用中受到了限制。加速腐蚀试验方法弥补了大气暴晒试验的不足, 但是不能非常准确地反映出电镀产品在实际使用过程中的耐蚀性能。

(一) 点滴试验

点滴试验通常用于钢铁件发蓝、磷化及铝合金件氧化等膜层耐蚀性能的评判。

钢铁件发蓝、磷化点滴试验溶液组成及工艺见表 14.5-1, 铜及铜合金钝化膜点滴试验见表 14.5-2, 铝及其合金阳极氧化膜点滴试验溶液组成及时间标准见表 14.5-3、表 14.5-4, 镁及其合金阳极氧化膜点滴试验溶液组成及时间标准见表 14.5-5、表 14.5-6。

表 14.5-1 钢铁件发蓝、磷化点滴试验溶液组成及工艺

转化膜类别	试液成分		终点变化	合格标准	备注
氧化膜	1	2% 硫酸铜溶液	试样表面无变化	20 s	允许在 1 cm ² 内有 2~3 个接触析出的红点
	2	5% 草酸溶液	试样表面无明显变化	1 min 为合格; 1.5 min 为良好	

续表

转化膜类别	试液成分	终点变化	合格标准	备注
磷化膜	0.2 mol/L 硫酸铜 40 mL 10% 氯化钠 20 mL 0.1 mol/L 硫酸铜 0.8 mL	出现 玫瑰红 斑点	3 min 以上	作为油漆底层的快速磷化,冷磷化以 30 s 为合格

表 14.5-2 铜及铜合金钝化膜点滴试验方法

转化膜类别	耐蚀性试验方法
铜及其合金钝化膜	用 50% 硝酸滴在试样表面,观察产生气泡的时间,以超过 6 s 者为合格
铜件钝化膜	用 25% 的氨水滴在试件表面,1 min 后用棉球擦干,以表面不呈暗色者为合格

表 14.5-3 铝及其合金阳极氧化膜点滴试验溶液组成

转化膜类别	试液成分	终点颜色	备注
铝及其合金 阳极氧化膜	盐酸(HCl, $d=1.19$) 25 mL 重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) 3 g 蒸馏水 75 mL	液滴变为 绿色	氧化封闭处理后 3 h 内进行试验

表 14.5-4 铝及其合金阳极氧化膜点滴试验时间标准

阳极氧化使用的方法	材 料	不同温度下点滴试验时间标准(min)				
		11°C~13°C	14°C~17°C	18°C~21°C	22°C~26°C	27°C~29°C
硫酸法	包铝材料(膜厚 $>10\mu m$)	30	25	20	17	14
	裸铝材料(膜厚 $5\mu m\sim 8\mu m$)	11	8	6	5	4
铬酸法	包铝材料			12	8	6
	裸铝材料			4	3	2
瓷质阳极氧化法	XL104	10	8	5	4	3
	LY12	10	8	5	3.5	2.5

三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0.165 g
氯化铵(NH_4Cl)	1.0 g
蒸馏水	50 ml
高岭土	30 g

腐蚀膏试验的操作步骤:

(1) 用有机溶剂清洗试样或零件,使试样或零件表面无油污和影响检测的其他污染物。

(2) 在试样或零件表面涂覆专用的腐蚀膏,腐蚀膏的厚度约为 0.08 mm~0.2 mm。在室温和相对湿度约为 50%的条件下干燥 1 h。

(3) 将干燥后的试样放置于温度为 $38 \pm 2^\circ\text{C}$,相对湿度为 80%~90%,且无凝露的湿热试验箱中,16 h 为一周期。

(4) 若设计要求腐蚀周期为一周期以上时,则用清水或海绵将表面的腐蚀膏洗干净,按上述步骤重新进行腐蚀试验。

(5) 试验结束后,可直接在腐蚀膏表面观察腐蚀点的大小和数量,为了能够较清晰地观察,可在除去腐蚀膏以后将试样置于中性盐雾条件下,暴露 4 h 或在 38°C 相对湿度为 100%的湿热箱中暴露 24 h,以显示腐蚀点。

(三) 中性盐雾试验(NSS)

中性盐雾试验是加速腐蚀试验的一种方法,是在专用的盐雾箱中进行的。适用于钢铁件上的镀锌、镀镉、氧化和磷化等镀覆层的耐蚀性检验。

中性盐雾试验配制的盐水为 5%的 NaCl 溶液, pH 为 6.5~7.2,箱中温度为 $35 \pm 2^\circ\text{C}$,相对湿度为 95%以上。

中性盐雾试验喷雾沉降为 $1 \text{ mL} \sim 2 \text{ mL}/80 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}$,收集的盐雾 NaCl 浓度应为 $5 \pm 1\%$, pH 为 6.5~7.2,喷嘴压强应为 0.07 MPa~0.1 MPa。

中性盐雾试验的步骤:

(1) 采用有机溶剂清洗试样表面,使试样表面无油污和其他对镀层具有腐蚀的物品。

(2) 将试片置于盐雾箱中,试片受试面朝上与垂直线成 $15^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 。

(3) 按检验周期规定进行盐雾试验。

(4) 取出试样用流动水轻轻冲洗或用海绵带水轻轻擦拭表面除去盐沉积物,然后在 $80^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 干燥 30 min 左右。

(5) 对试样的腐蚀等级给予评判。

(四) 醋酸盐雾试验(ASS法)

主要适用铜-镍-铬或镍-铬等装饰性镀层的耐蚀性试验,也适合于铝的阳极氧化膜的耐蚀性试验。试验用醋酸盐雾溶液采用化学纯冰醋酸配制, pH 为 $3.0\sim 3.1$, 喷雾收集液 pH 为 3.2 ± 0.1 。试验的其他要求与中性盐雾试验方法相同。

(五) 铜盐加速醋酸盐雾试验(CASS法)

主要适用于钢铁件和锌压铸件上铜-镍-铬或镍-铬装饰性镀层的耐蚀性试验,也适用于铝及铝合金阳极氧化膜的耐蚀性试验。

试验用盐溶液的配制方法如下:按中性盐雾试验方法配制 NaCl 溶液。在 NaCl 溶液中加入 0.26 ± 0.02 g/L 的化学纯氯化铜($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。用化学纯冰醋酸调节 pH 为 $3.0\sim 3.1$ 。

试验温度为 $50\pm 1^{\circ}\text{C}$, 喷雾收集液 pH 为 3.2 ± 0.1 , 其他要求与中性盐雾试验相同。

(六) 二氧化硫试验法

适用于铜锡合金-铬、镍-铬、铜-镍-铬等装饰性镀层的耐蚀性评定,本方法可作为人工模拟的工业性大气加速腐蚀试验。

二氧化硫气体可直接用二氧化硫气体钢瓶,通过气体流量计定量供给。也可以配制成二氧化硫饱和水溶液的形式供给。试验条件为:

二氧化硫浓度 $0.1\%\sim 1\%$

温度	42±1℃
湿度	94%~98%

二氧化硫试验法的操作步骤与中性盐雾试验法相同。

(七) 硫化氢试验法

适用于铜及铜合金镀层和银及银合金镀层的抗变色试验。试验用硫化氢气体的供给为直接从试验箱中供给含硫化氢的空气,试验箱内温度为 25±1℃,相对湿度 75±5%。另外硫化氢的供给也可采用在硫化钠中加入硫酸提供硫化氢气体。试验条件为:

硫化氢浓度	0.1%~0.6%
温度	42±1℃
相对湿度	85%~95%

(八) 电解腐蚀试验(EC)

1. 试验方法

主要用于快速而准确地评判镉和锌合金铸件上的铜、镍、铬电沉积层的耐蚀性。试验是通过给定一个恒定的电流密度,在专用的电解液中透过铬层的孔隙和微裂纹对基体金属进行电解。电解 60±2 s 以后放置于专用的指示剂溶液中,根据特征反应观察腐蚀点,以此往复,直至达到规定的电解时间为止。镀层的耐蚀性由电解时间决定,出现腐蚀点所经历的电解时间越长,说明镀层的耐蚀性越高。

在规定的电解时间内镀层的耐蚀性还可用指示剂溶液来判断。为了较精确地获得耐蚀性数据,可将电解后试样的铬层退掉,用干涉显微镜测量镍层中腐蚀点的密度、半径和腐蚀深度。

2. 试验电解溶液

(1) 鉴定钢基或锌基试样的腐蚀点所用电解溶液组成如下:

硝酸钠(NaNO ₃)	10.0 g/L
氯化钠(NaCl)	1.3 g/L
硝酸(HNO ₃ , <i>d</i> =1.42)	5 mL/L

槽液寿命：每升溶液通电量达 900 C 时应更换溶液。

(2) 鉴定铜基腐蚀点所用电解溶液组成如下：

硝酸钠(NaNO_3)	10.0 g/L
氯化钠(NaCl)	1.0 g/L
硝酸(HNO_3 , $d=1.42$)	5 mL/L
二氮杂菲($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$)	1 g/L

槽液寿命：每升溶液通电量达 200 C 时或从腐蚀点没有红色液流时,应更换溶液。

3. 指示剂溶液

(1) 鉴定电解后锌基试样的腐蚀点所用指示剂溶液组成如下：

冰醋酸(CH_3COOH)	2 mL/L
喹啉($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$)	8 mL/L

槽液寿命：溶液用到看不清从腐蚀点冒出的白色浑浊液流时,应更换溶液。

(2) 鉴定电解后铜基试样的腐蚀点所用指示剂溶液组成如下：

冰醋酸(CH_3COOH)	2 mL/L
硫氰化钾(KCNS)	3 g/L
过氧化氢(H_2O_2 , 30%)	3 mL/L

槽液寿命：溶液用到看不清腐蚀点冒出红色液流时,应更换溶液。

4. 试验操作步骤

(1) 用绝缘漆或绝缘胶带将试片边缘棱角处和反面等非检测部位绝缘。

(2) 用氧化镁浆擦拭被检测试样表面后,用水清洗使试样表面完全被水浸润。

第十五章 表面处理用镀槽与挂具

第一节 镀 槽

镀槽是表面处理的基本设备,包括除油槽、酸洗槽、电镀槽、氧化槽、钝化槽及各类清洗槽等。

一、镀槽典型结构

(一) 镀槽规格

镀槽的大小与处理零件的外形尺寸和生产量有关。确定镀槽尺寸时,要考虑槽内零件的吊挂情况。槽内零件之间,零件与槽壁、液面、阳极间应留有一定的距离,如图 15.1-1 所示。大型零

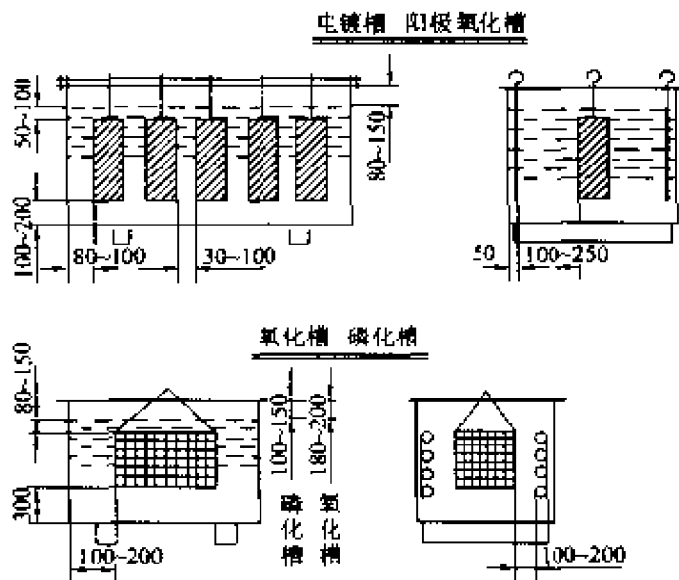


图 15.1-1 零部件、挂具吊篮与处理槽内壁的大致距离

件与大型槽体内壁间的距离应适当加大；小型零件与小型槽体的内壁以及零件之间的间距可适当减小。

(二) 常用镀槽结构

镀槽主要由槽体、加热或冷却装置、导电装置、搅拌装置和通风装置等几部分构成。表 15.1-1 是常用镀槽的结构。

表 15.1-1 常用镀槽主要结构

镀槽用途	工作条件	主要结构
化学除油槽 (铝合金碱液腐蚀槽)	碱性, 70℃ ~ 90℃	除油槽由钢槽体及加热管组成, 设置溢流口、排气罩
电化学除油槽 (碱性镀锡槽)	碱性, 70℃	由钢槽体、加热管及导电装置组成, 可内衬软聚氯乙烯
冷水清洗槽		由碳钢焊接而成, 设有进水管、排水孔及溢水口。用于清洗酸性溶液处理后的零件需用钢槽衬软聚氯乙烯
热水清洗槽	70℃ ~ 90℃	由钢槽体及加热管组成, 设有排水孔、溢水口、排气罩
常温酸侵蚀槽		小型酸蚀槽通常用硬聚氯乙烯塑料制造, 大型槽用钢槽衬软聚氯乙烯或钢框架内衬硬聚氯乙烯。不适于王水槽及浓硝酸侵蚀, 王水槽可用耐酸陶瓷槽
热酸侵蚀槽	酸性, 60℃	根据溶液及温度, 选用槽体或衬里及加热管的耐腐蚀材料
常温酸性镀槽	酸性	由槽体及导电装置组成。小型槽用硬聚氯乙烯制造, 大型镀槽用钢槽衬软聚氯乙烯或钢框架衬硬聚氯乙烯
热酸性镀槽	酸性	由槽体、导电装置及加热管组成。按溶液成分和工作温度选用耐腐蚀材料

续表

镀槽用途	工作条件	主要结构
镀铬槽	氧化性酸	有内热式(槽内加热管加热)和外热式(水套加热)两种。外热式由内槽体、外槽体、蒸汽加热管、导电极棒组成。镀铬液对钢槽体有腐蚀性,需衬里。铬酸-硫酸型镀槽内衬软、硬聚氯乙烯,铅(Pb-3或Pb-4),铅锑合金(PbSb-6或PbSb-4),加热管用钛管、钢管插铅或包铅和铅锑合金管。铬酸-氟硅酸-硫酸性镀液,衬里用软、硬聚氯乙烯,加热管用铅锡合金管
阴极移动电镀槽		由钢槽体(衬软聚氯乙烯)、导电装置、蒸汽加热管及阴极移动装置组成
常温碱性镀槽	碱性	由硬聚氯乙烯槽体或钢槽(衬软聚氯乙烯)、导电装置构成
热碱性镀槽	碱性	当工作温度低于90℃时,镀槽由钢槽体(内衬软聚氯乙烯)、蒸汽加热管及导电装置组成。当工作温度超过90℃时,槽体应有保温层,由钢质内槽、约50mm厚的矿渣棉或玻璃棉保温层及薄钢板制的外壁组成
化学镀镍槽	酸性,高温	带蒸汽夹套的化工搪瓷槽,耐热耐酸化工陶瓷槽配聚四氟乙烯换热器或聚丙烯槽体配聚四氟乙烯换热器
硫酸阳极氧化槽	酸性, 13℃~26℃	由槽体、导电装置、冷却管和压缩空气搅拌管等组成。槽体由硬聚氯乙烯或钢槽衬软聚氯乙烯制成,冷却管用铅锑合金管或聚四氟乙烯换热器
硫酸硬质阳极氧化槽	酸性, -10℃~10℃	由带保温层的槽体、导电装置、冷却管及压缩空气搅拌管组成,钢槽衬软聚氯乙烯,槽体用矿渣棉或玻璃棉作保温层,厚50mm
铬酸阳极氧化槽		由槽体、导电装置、兼作冷却的加热装置和压缩空气搅拌管等组成

2. 硬聚氯乙烯塑料槽

工作温度在 60℃ 以下的小型槽采用全塑料结构。当尺寸较大时,采用钢框架内衬硬聚氯乙烯的结构,钢框架承受槽壁所受的溶液侧压力,内衬提供耐蚀性。表 15.1-2 是硬聚氯乙烯的耐蚀性能。

表 15.1-2 硬聚氯乙烯塑料的耐腐蚀性能

介 质	浓度 (%)	温度 (°C)	耐蚀性能	介 质	浓度 (%)	温度 (°C)	耐蚀性能
盐酸	≤30 >35 浓	50	耐	醋酸	≤20	60	耐
		50	尚耐		≤60	20	耐
		60	尚耐		≤60	60	尚耐
					80	20	尚耐
			90		60	不耐	
			100		20	不耐	
硫酸	≤50 ≤80 75 95	50	耐	草酸		60	耐
		60	尚耐	次氯酸钠		60	耐
		20	耐	柠檬酸		60	耐
		60	不耐	硫代硫酸铵		60	耐
				硫酸钠或硫酸钾	浓	60	耐
硝酸	≤50 ≤50 50~70 70 95~98	50	耐	硫酸锌或硫酸镍		60	耐
		60	尚耐	氯化锌		60	耐
		20	耐	硫酸铜		60	耐
		60	不耐	硝酸银		60	耐
		20	不耐	氯化汞	饱和	60	耐
铬酸	≤50 >50	50	耐	氯化钠		<60	耐
		22	不耐	氯化铁	饱和	60	耐
磷酸	≤80 >80	60	耐	氯化铵		60	耐
		65	尚耐		25	80	尚耐

续表

介 质	浓度 (%)	温度 (°C)	耐蚀性能	介 质	浓度 (%)	温度 (°C)	耐蚀性能
硼酸	浓	60	耐	氯化亚锡	稀	60	耐
氢氟酸	≤10 75 40 75	20	耐	乙醇		60	耐
		20	尚耐	氟化钠	饱和	60	耐
		60	尚耐	氯化钾		≤60	耐
		60	不耐	重铬酸钾	40	60	耐
					重铬酸钠	浓	22
氨水	饱和	60	耐	氨基磺酸		60	耐
				氰化钠		60	耐
氢氧化钠	— 50	60	耐	二氧化氮		22	耐
		100	不耐	乙醇胺		22 60	耐 不耐
碳酸氢钠	饱和	60	耐	双氧水	<90 >90	60 22	尚耐 不耐
碳酸钠		≤60	耐	高锰酸钾	10	60	耐
					25	22	尚耐
					25	60	不耐

3. 化工陶瓷槽

化工陶瓷分为耐酸陶瓷、耐酸耐温陶瓷及工业陶瓷三种。前两种陶瓷具有良好的耐蚀性、不透性、一定的耐热性和机械强度,但脆性大,一般作独立槽体安装或置于金属套槽内作水套加热和冷却的防腐蚀内槽使用。化工陶瓷的耐蚀性极好,除氢氟酸、氟硅酸等含氟的酸类和浓碱液外,几乎能耐各种浓度的无机酸和有机溶剂的腐蚀,表 15.1-3 是化工陶瓷的耐蚀性能。

续表

介质	浓度 (%)	温度 (°C)	耐腐蚀性能	介质	浓度 (%)	温度 (°C)	耐腐蚀性能
盐酸	30	沸 >150	耐 不耐	碱溶液	pH<12 pH≥12	<60 ≥100	耐 不耐
硝酸	30	沸	耐	磷酸三钠	20	沸	不耐
铬酸	5	沸	耐	丙酮		沸	耐
磷酸	25	150 >150	耐 不耐	三氯乙烯		沸	耐
				苯胺		沸	耐
甲酸	25	沸	耐	苯		沸	耐

(二) 常用衬里材料

由于镀槽所用材料必须耐所装溶液的腐蚀且不污染溶液,故在很多情况下采用钢框架、内衬耐腐蚀材料。常用的衬里材料有铅、不锈钢、钛、聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、玻璃钢等。表 15.1-5 是常用塑料衬里的力学与物理性能。表 15.1-6~表 15.1-9 是几种衬里材料的耐腐蚀性能。

表 15.1-5 常用塑料的力学与物理性能

项目	硬聚氯乙烯	软聚氯乙烯	聚丙烯	聚乙烯		
				低密度	中密度	高密度
密度(g/cm ³)	1.4~1.6	1.3~1.4	0.903~ 0.904	0.910~ 0.925	0.926~ 0.940	0.941~ 0.965
拉伸强度(MPa)	60	16	29~38	6.9~15.9	8.3~24.1	21.4~37.9
断裂伸长率(%)		550	>200	90~800	50~600	15~100
线膨胀系数× 10 ⁻³ (K ⁻¹)	5~6	8	0.1	16~18	14~16	11~13
连续耐热温 度(°C)	80	80	100~110	82~100	104~120	120

表 15.1-6 聚丙烯的耐腐蚀性能

介 质	浓度 (%)	温度 (°C)	耐腐蚀性能	介 质	浓度 (%)	温度 (°C)	耐腐蚀性能
盐酸	36	20	耐	草酸		100	尚耐
	36	80	尚耐				
硫酸	<10	100	耐	次氯酸钠	≤20	65	尚耐
	50	80	耐	柠檬酸		65	耐
	96	20	尚耐	硫代硫酸铵		65	耐
	96	60	不耐				
硝酸	<10	100	耐	硫酸钠或硫酸钾		100	耐
	35	20	尚耐	硫酸铵		100	耐
	60	50	不耐				
铬酸	≤40	65	耐	氯化锌		100	耐
	50	100	尚耐	氯化铁		100	耐
	80	65	不耐				
磷酸	<50	65	耐	硝酸银		100	耐
	85	65	尚耐				
氢氟酸	35	50	耐	氯化铵		80	耐
	35	65	尚耐			100	尚耐
	50	100	不耐	氯化亚锡		100	耐
	75	20	不耐				
硼酸		100	耐	乙醇		60	尚耐
醋酸	<10	100	耐	氯化钠		100	耐
	<80	50	耐	重铬酸钾		100	耐
	<80	100	尚耐	重铬酸钠		100	耐
氨水		100	耐	氟硅酸		65	耐
氢氧化钠	≤70	100	耐	氰化钠		100	耐
	100	65	耐	二氧化氮		100	耐
				乙醇胺		80	耐

续表

介质	浓度(%)	温度(°C)	耐蚀性能	介质	浓度(%)	温度(°C)	耐蚀性能
氢氧化钾		100	耐	双氧水	<90	20	耐
碳酸氢钠		100	耐		<90	65	尚耐
碳酸钠		100	耐	高锰酸钾	25	20	耐
氨基磺酸	20	100	耐		25	65	尚耐

表 15.1-7 聚乙烯和氯磺化聚乙烯的耐腐蚀性能

介质	聚乙烯			氯磺化聚乙烯		
	浓度(%)	温度(°C)	耐蚀性能	浓度(%)	温度(°C)	耐蚀性能
盐酸	36	60	耐	<20	90	耐
	>36	60	尚耐	>37	90	不耐
硫酸	≤50	60	耐	<50	65	耐
	75	60	尚耐	<50	90	尚耐
	90	60	不耐	<80	65	尚耐
	>95	20	不耐	>93	20	不耐
硝酸	<30	60	耐	<20	65	耐
	<50	60	尚耐	40	65	尚耐
	<50	60	不耐	40	90	不耐
	>60	20	不耐	>60	20	不耐
铬酸	<30	20	耐	<50	90	耐
	<50	20	尚耐	浓	20	耐
	<30	60	不耐			
磷酸	<85	60	耐	<85	150	尚耐
	>90	20	尚耐			
氢氟酸	<50	60	耐	<20	65	耐
	>70	20	耐	48	20	不耐
	>70	60	尚耐			
硼酸		60	耐		120	耐

续表

介 质	聚 乙 烯			氯磺化聚乙烯		
	浓度(%)	温度(℃)	耐蚀性能	浓度(%)	温度(℃)	耐蚀性能
醋酸	<10	60	耐	<85	25	耐
	<30	20	耐	<85	90	尚耐
	<30	60	尚耐	浓	25	尚耐
	<70	60	尚耐	浓	65	不耐
	>70	20	尚耐	浓	25	不耐
	>70	60	不耐			
草酸		60	耐		90	尚耐
次氯酸钠	100	20	耐		100	耐
柠檬酸		60	尚耐		120	耐
硫代硫酸铵		60	耐			
硫酸钠		60	耐		120	耐
硫酸铵		60	耐		100	耐
氯化锌		60	耐		120	耐
氯化铁		60	耐		120	耐
硝酸银		60	耐		120	耐
氯化铵		60	耐		100	耐
氯化亚锡		60	耐		90	耐
乙醇		60	尚耐		90	耐
氟化钠		60	耐		120	耐
重铬酸钾或 重铬酸钠		60	耐		100	耐
氨水		60	耐		120	耐
氢氧化钠	<20	60	耐	>50	140	耐
	>20	60	尚耐		100	尚耐
氢氧化钾	<20	60	耐		120	耐
	>20	60	尚耐			

续表

介 质	聚 乙 烯			氯 磺 化 聚 乙 烯		
	浓度(%)	温度(°C)	耐蚀性能	浓度(%)	温度(°C)	耐蚀性能
碳酸氢钠或碳酸钠		60	耐		120	耐
氨基磺酸				10	25	耐
氟硅酸		60	尚耐	40	70	耐
氰化钠		60	耐		120	耐
汽油		20	尚耐		25	不耐
		60	不耐			
乙醇胺		20	耐		25	不耐
双氧水	30	60	耐	<30	100	耐
	>50	60	尚耐	>30	65	尚耐
高锰酸钾		60	尚耐	<20	120	耐

表 15.1-8 有机玻璃的耐蚀性能

介质	浓度 (%)	温度 (°C)	耐蚀性能	介质	浓度 (%)	温度 (°C)	耐蚀性能
硫酸	25	20	耐	硝酸	10	20	耐
	25	60	不耐		10	60	不耐
磷酸	50	20	耐	盐酸	31	20	耐
	50	60	不耐	醋酸	50	20	耐
	25	60	耐	氢氧化钠	10	60	耐

表 15.1-9 环氧、酚醛、呋喃玻璃钢的耐蚀性能

介 质	浓度 (%)	环氧玻璃钢		酚醛玻璃钢		呋喃玻璃钢	
		25°C	95°C	25°C	95°C	25°C	120°C
硝酸	5	尚耐	不耐	耐	不耐	尚耐	不耐
	20	不耐	不耐	不耐	不耐	不耐	不耐

续表

介 质	浓度 (%)	环氧玻璃钢		酚醛玻璃钢		呋喃玻璃钢	
		25℃	95℃	25℃	95℃	25℃	120℃
硫酸	50	耐	耐	耐	耐	耐	耐
	70	尚耐	不耐	耐	不耐	耐	不耐
	93	不耐	不耐	耐	不耐	不耐	不耐
发烟硫酸		不耐	不耐	不耐	不耐	不耐	不耐
醋酸	10	耐	耐	耐	耐	耐	耐
	冰	不耐	不耐	耐	耐	耐	耐
盐酸		耐	耐	耐	耐	耐	耐
磷酸		耐	耐	耐	耐	耐	耐
铬酸	5	耐	耐	耐	耐	耐	耐
	50	不耐	不耐	不耐	不耐	不耐	不耐
草酸		耐	耐	耐	耐	耐	耐
硼酸		耐	耐	耐	耐	耐	耐
柠檬酸		耐	耐	耐	耐	耐	耐
氢氟酸		不耐	不耐	不耐	不耐	不耐	不耐
氢氧化钠	10	耐	耐	不耐	不耐	耐	耐
	30	尚耐	尚耐	不耐	不耐	耐	耐
	50	尚耐	不耐	不耐	不耐	耐	耐
氯化铁、硫酸铁		耐	耐	耐	耐	耐	耐
氯化铵、硫酸铵		耐	耐	耐	耐	耐	耐
氯化镍、硫酸镍		耐	耐	耐	耐	耐	耐
氯化锌、硫酸锌		耐	耐	耐	耐	耐	耐

表 15.1-12 考虑电流和承重情况下导电棒的尺寸

电镀槽名义尺寸 (长×宽×高)(mm)	一般电镀槽		镀铬及电抛光槽	
	黄铜棒	黄铜管	黄铜棒	黄铜管
600×500×800	φ12	φ20×3	φ16	φ25×4
800×600×800	φ16	φ25×4	φ20	φ30×4
1000×800×800	φ20	φ30×4	φ25	φ35×4.5
1200×800×800	φ25	φ35×4.5	φ28	φ35×4.5
1200×800×1200	φ28	φ35×4.5	φ30	φ40×5
1500×800×1200	φ28	φ40×5	φ35	φ45×6
2000×800×1200	φ32	φ40×5	φ40	φ50×7
2500×800×1200	φ35	φ45×6	φ45	
3000×800×1200	φ40	φ50×7	φ50	

三、辅助装置

辅助装置包括溶液加热及冷却装置、导电装置和搅拌装置。加热可采用蒸汽、电或煤气作热源，有专用加热管和换热管供选用。溶液搅拌的方式有空气搅拌、机械搅拌及溶液循环搅拌几种。

第二节 电镀挂具

一、挂具的形式

电镀挂具的作用是固定零件，连接电极，使电流均匀地传递到零件上。合理的设计与选用挂具，能保证镀层质量，提高生产率。对挂具的基本要求是具有良好的导电性和机械强度，零件与挂具接触牢固，装卸方便，重量轻，体积小，坚固耐用。挂具分为适用于各种常见零件的通用挂具和只为某种零件设计的专用挂具。图 15.2-1 是常用挂具的形式。电镀挂具与导电极棒必须保持较大的接触面和良好的接触状态，保证电流顺利通过。图 15.2-2 是

常用挂具的吊钩形式。

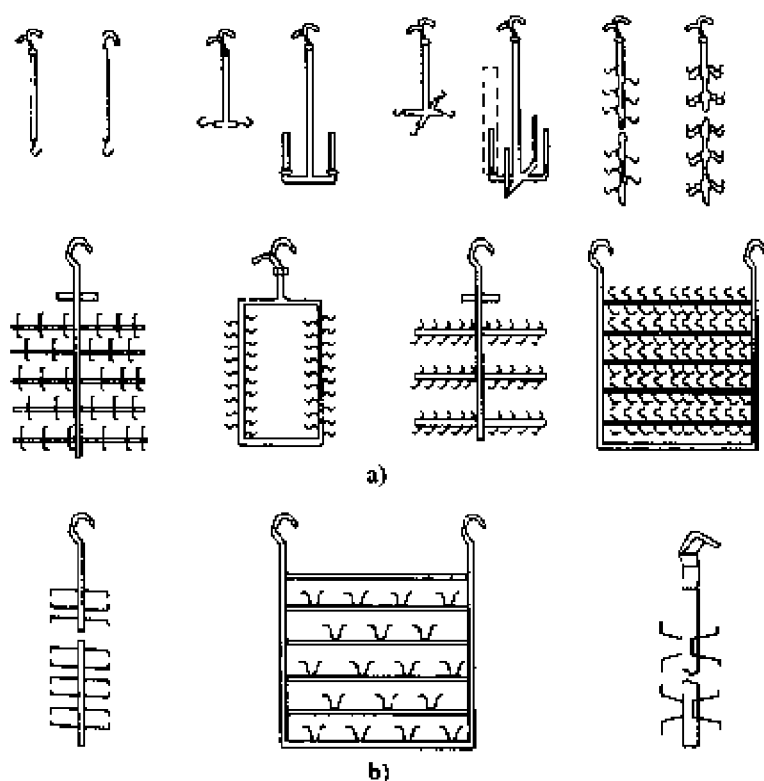


图 15.2-1 电镀常用挂具的类型
a) 悬挂式挂钩挂具 b) 夹紧、弹性挂钩挂具

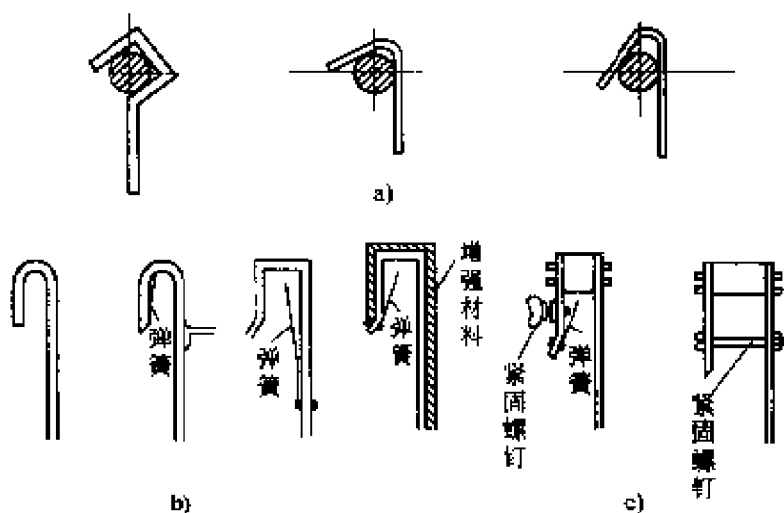


图 15.2-2 吊钩形式
a) 常用吊钩形式 b) 轻挂具吊钩 c) 重挂具吊钩

二、挂具材料

挂具材料必须有足够的导电容量、足够的机械强度、不易腐蚀、不会污损镀液。常用挂具材料有钢、铜合金、钛、铝等。常用挂具材料的性能和适用范围如表 15.2-1 所示,电镀挂具常用的金属材料如表 15.2-2 所示。一般通过钢质挂具的电流密度不宜超过 1 A/mm^2 ,黄铜挂具为 $2 \text{ A/mm}^2 \sim 2.5 \text{ A/mm}^2$,紫铜挂具小于 3 A/mm^2 ,铝挂具小于 1.6 A/mm^2 ,常用材料的电流容量见表 15.2-3。

表 15.2-1 常用挂具材料的性能和适用范围

材料名称	性能	适用范围
钢	强度高,资源丰富,成本较低,但导电性能差,容易腐蚀	电流密度小的电镀挂具,钢件磷化、氧化、酸洗等挂具或吊筐。电镀用钢挂具要用铜或黄铜制作吊钩
铜	导电性能好,但易变形,成本较高	用于有较大电流通过的部位,如吊钩等
黄铜	导电性能好,机械强度较高,具有一定的弹性,成本较高	一般电镀挂具的主杆、支杆和吊钩
磷青铜	导电性能好,机械强度高,弹性好,但资源较缺,成本较高	一般用作电镀挂具的吊钩
铝及铝合金	导电性能好,重量轻,铝合金具有弹性,资源丰富,但对酸碱的化学稳定性不好	用于铝件化学抛光、电解钝化、阳极氧化,铜件混合酸洗的挂具、吊筐等
不锈钢	耐腐蚀性好,镀层易于退除,有时可不绝缘,但导电性差,成本高	用于印制板电镀,化学镀的筐篮等。不锈钢丝可用作接点材料
钛	耐酸、耐碱,抗蚀性能好,用于铝氧化时接点不会产生绝缘层,但成本高	用于铝氧化挂具接点部位和某些特殊场合
硬聚氯乙烯塑料	对酸碱化学稳定性好,资源丰富,成本低,但质脆,耐热性较差	用作酸洗、浸亮、钝化吊筐等

表 15.2-2 电镀挂具常用的金属材料

镀液种类	电流密度(A/dm ²)	挂具主杆材料	挂具支杆材料
酸性镀铜	1~8	紫铜、黄铜	黄铜、磷青铜
氰化镀铜	0.5~7	紫铜、钢	黄铜、钢丝
镀锌	0.5~7	紫铜、黄铜	黄铜、钢丝
镀铬	10~10	紫铜	紫铜
镀锡	1~3	紫铜、黄铜	黄铜、磷青铜
镀镉	1.5~5	紫铜、黄铜	黄铜、磷青铜
酸性镀锌	2~3	紫铜、黄铜	黄铜、磷青铜
镀黄铜	0.3~0.5	钢、黄铜	黄铜、磷青铜
镀金	0.1~2	黄铜	不锈钢、黄铜
镀银	0.5~2	黄铜	不锈钢、黄铜
镀铁	2~20	镍	不锈钢、黄铜
氟硼酸镀液	1~3	铜	紫铜、黄铜
阳极氧化	0.8~2	铝	铝
碱性镀锌	2~5	紫铜、黄铜	黄铜、磷青铜
镀硬铬	40~60	紫铜、黄铜	紫铜、黄铜、钢

表 15.2-3 金属材料的导电容量(A)

	材料尺寸(mm)	铜	铁	铝	黄铜	磷青铜
圆 材	1.0	1.2	0.2	0.7	0.3	0.3
	1.2	1.6	0.3	1.0	0.4	0.4
	1.6	3.0	0.5	1.9	0.6	0.8
	2.0	5.0	0.8	3.0	1.0	1.4
	2.6	9.0	1.5	4.8	1.6	2.0
	3.2	20.0	3.3	7.5	2.5	3.1
	4.0	27.0	4.5	11.0	3.6	5.0
带 材	3×6	31.0	4.0	19.0	6.0	8.0
	3×12.5	62.0	8.0	38.0	12.0	16.0
	3×25	125.0	15.0	76.0	25.0	31.0
	3×50	250.0	31.0	153.0	50.0	62.0
	6×50	500.0	62.0	305.0	100.0	125.0
	6×75	750.0	93.0	457.0	150.0	187.0
	6×100	1 000.0	124.0	616.0	200.0	250.0
	6×150	1 500.0	186.0	915.0	300.0	375.0

三、挂具的绝缘处理

(一) 包扎法

用厚 0.3 mm~1 mm、宽 10 mm~20 mm 的聚氯乙烯塑料薄膜带,将挂具需要绝缘的部位自下而上地进行包扎。包扎时需将带拉紧缠平,一般需包扎两层,第二层要压住第一层的接头,最后用带头扎紧。在挂钩上也可用尺寸合适的聚氯乙烯塑料管套上,只留出需要和零件接触的部位。

(二) 浸涂法

将挂具经除油、除锈和干燥后,在其表面涂刷或浸渍一层防锈绝缘漆,待漆膜完全干燥后将挂具和零件接触部位的漆膜刮去。常用的绝缘材料有过氯乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯防腐清漆和专用防腐蚀涂料。

(三) 硫化法

将挂具除油、除锈、清洗干净,加温到 250℃左右,放入专用的硫化桶中,利用挂具本身的余热使塑料粉黏附并随之塑化在挂具上,形成一层均匀的薄膜,然后取出放在冷水中冷却。若一次硫化后塑料膜厚度不够,可将挂具重新加热,再次进行硫化处理。硫化处理后挂具需要导电的部位用刀片轻轻刮去。

第十六章 镀液性能测定与成分分析

第一节 镀液性能测定

电镀液性能的测定方法如表 16.1-1 所示。

表 16.1-1 电镀液性能的测定方法

测定项目	方 法
<p>pH:</p> <p>pH 是氢离子活度常用对数的负值,它表示溶液的酸碱性</p>	<p>pH 试纸法:将试纸浸入测定的溶液中,溶液的酸碱度不同试纸会显示出不同的颜色</p> <p>pH 试纸分广泛试纸与精密试纸两种,最好先用广泛试纸测试,再用精密试纸测试</p> <p>pH 计测定法:把特定的电极插入溶液时,产生的电位毫伏数仅与溶液中的 H^+ 的活度有关,把这一电位与参比电位作比较,可确定溶液的 pH</p>
<p>分散(均镀)能力:</p> <p>使电镀零件各处镀层厚薄均匀的能力。它由零件的几何形状、极化和电流效率等因素所决定</p>	<p>远近阴极法(图 16.1-1):</p> <p>采用 $(150 \times 50 \times 70)mm^3$ 槽,把磨光、清洁、干燥后的阴极放在槽的两头,阳极放在槽当中的某一位置,该位置与两阴极的距离成简单的整数比 K,阳极最好为网状或打孔,两阴极为背面绝缘的铁板或铜板,按规定工艺电镀两阴极的试片,用称重法测量两试片镀层的重量 $m_{远}$ 与 $m_{近}$,按公式计算分散能力 T:</p> $T = \frac{K - \frac{m_{远}}{m_{近}}}{K + \frac{m_{近}}{m_{远}} - 2} \times 100\%$ <p>T 的值从 $-100\% \sim +100\%$,绝对值越大,说明分散能力越好</p>

续表

测定项目	方 法
	<p>弯曲阴极法(图 16.1-2):</p> <p>将阴极弯成图(a)的形状,按图(b)所示放入(160×120×160)mm³镀槽中,阴极各边为29 mm长,0.5 mm厚,D、E两个面距阳极135 mm,阳极面积为(150×50)mm²;按电镀液的电镀工艺进行电镀,并测定A、B、D、E各面中央部位镀层的厚度δ_A、δ_B、δ_D、δ_E,按下式计算分散能力:</p> $T = \frac{\delta_B/\delta_A + \delta_D/\delta_A + \delta_E/\delta_A}{3} \times 100\%$ <p>T 的值从 0~100%,数值越大,分散能力越好</p>
	<p>赫尔槽阴极法(图 16.1-3):</p> <p>赫尔槽是体积为 250 mL、167 mL 或 1 000 mL 的梯形槽,阳极放在 b 边,阴极放在 c 边,由于阴极各点离阳极的距离不同,所以电流密度也不同,从而可以通过一次试验,在赫尔槽试片上观察到不同电流密度下镀层的外观,此试验还能测定镀液的整平性能和分散性能,也能测定某些镀液中的某些成分的含量、杂质的含量、添加剂和光亮剂的作用</p> <p>将 250 mL 赫尔槽试片的中线分为 10 等份,并以每一等份为边向上做正方形,取第 1~8 个正方形,测定每个正方形中央的厚度 δ_i ($i = 1 \sim 8$),则 i 方格的分散能力为 T_i,</p> $T_i = \frac{\delta_i}{\delta_1} \times 100\%$ <p>其值在 0~100%之间,数值越大,分散能力越好 也可以取 2~8 方格的分散能力的算术平均值为镀液的分散能力</p>
覆盖能力: 镀液在阴极表面深凹处或深孔处沉积镀层的能力	<p>直角阴极法(图 16.1-4):</p> <p>将薄钢片或薄铜片弯曲成直角,尺寸如图 16.1-4a)所示,放入镀槽中,根据待测电镀液的工艺进行电镀,镀后观察、计算试片上镀层覆盖的百分率,百分率越高覆盖能力越强</p>
	<p>内孔法(图 16.1-5):</p> <p>取 ϕ(内径)10 mm×50 mm 的钢管或铜管,按图所示方法挂入镀液中,遵照待测镀液规定的工艺电镀,镀后沿径向剖开,测量阴极内孔壁上镀层的长度</p>

测定项目	方法
阴极电流效率： 阴极通过单位电荷时，沉积出镀层的重量与该镀层金属的电化学当量之比	铜库仑计法(图 16.1-6)： 铜库仑计即为规定组成的镀铜溶液及镀铜条件(表 16.1-2)的镀铜装置，把它与待测镀液串联，通过铜镀层的重量可知通过待测镀液的电荷量，从而根据待测镀液中阴极上沉积镀层的重量就可以计算出电流效率： $\eta = \frac{K_{Cu}m_2}{K'm_1} \times 100\%$ 式中 m_0 —镀铜试样上的增量 m_1 —待测镀液中阴极的增量 K_{Cu} —铜的电化学当量， $K_{Cu} = 1.18 \text{ g/A} \cdot \text{h}$ K' —待测镀液中析出的镀层金属的电化学当量

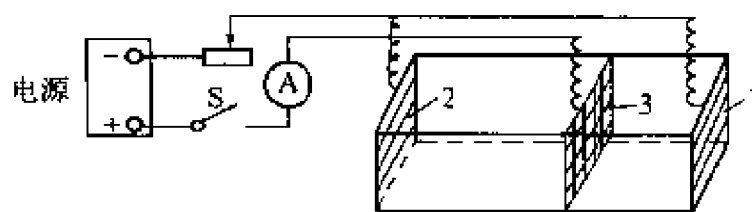


图 16.1-1 远近阴极试验装置图

1、2 阴极；3—阳极

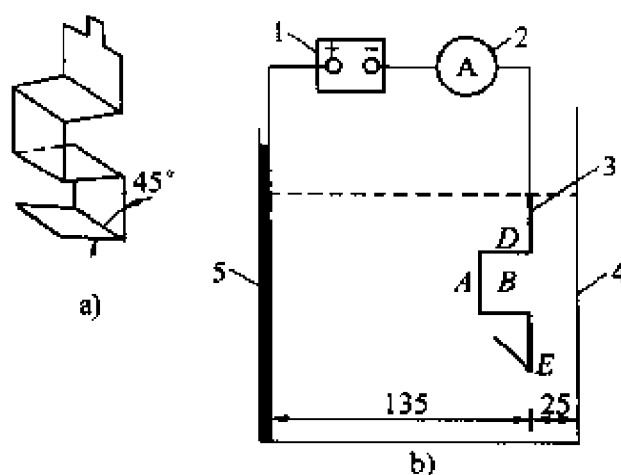


图 16.1-2 弯曲阴极法试验装置图

a) 阴极 b) 阴极在镀槽中的位置

1—直流电源；2—电流表；3—直角阴极；4—镀槽；5—阳极

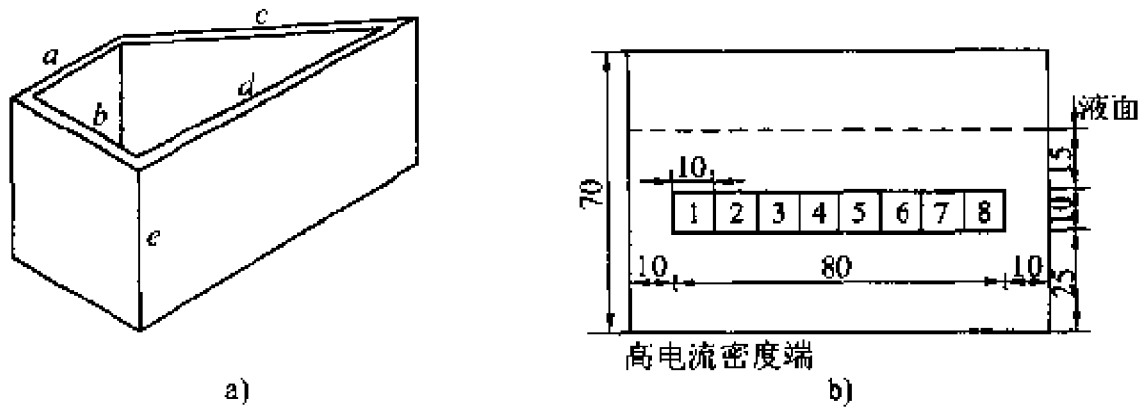


图 16.1-3 赫尔槽阴极法试验装置图

a) 赫尔槽 b) 赫尔槽试片

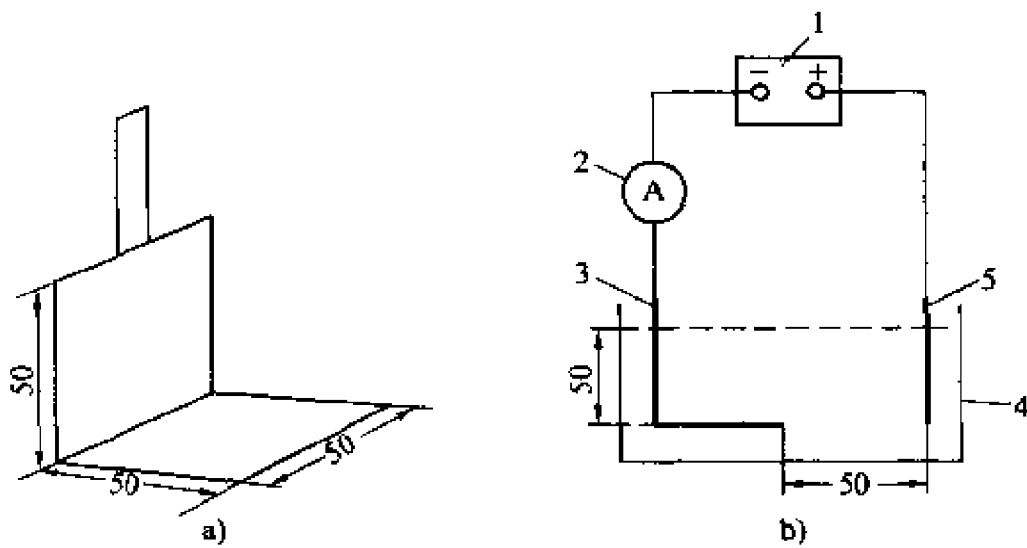


图 16.1-4 直角阴极法试验装置图

a) 直角阴极 b) 直角阴极在镀槽中的位置

1 -- 直流电源; 2—电流表; 3— 直角阴极; 4— 镀槽; 5— 阳极

续 表

分析程序	<p>① 用移液管吸取试液 10.00 mL 于 300 mL 锥形瓶中,加入浓 HCl 5 mL,加热至近沸,滴入 SnCl₂ 溶液至无黄色,过量 1 滴,冷却</p> <p>② 加 HgCl₂ 溶液 5 mL(此时应有白色沉淀生成),加水 100 mL, H₃PO₄ 10 mL, H₂SO₄ 14 mL,加二苯胺磺酸钠数滴,用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定至紫蓝色为终点</p>
计算	$\text{FeSO}_4 (\text{g/L}) = \frac{6CV \times 151.9}{10.00}$ <p>式中 C—K₂Cr₂O₇ 标准溶液的物质的量浓度 V—所耗用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液的毫升数</p>

(三) Cl 的测定

酸洗溶液中 Cl 的测定如表 16.2-3 所示。

表 16.2-3 酸洗溶液中 Cl⁻ 的测定

试剂	<p>① 饱和 NH₄Fe(SO₄)₂ 溶液</p> <p>② 0.1 mol/L AgNO₃ 标准溶液</p> <p>③ 0.1 mol/L NH₄CNS 标准溶液</p>
分析程序	<p>① 用移液管吸取镀液 5.00 mL 置于 250 mL 容量瓶中,加水 50 mL,用移液管加入标准 AgNO₃ 溶液 50 mL,以水稀释至刻度,摇匀,过滤</p> <p>② 用移液管吸镀液 50.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加饱和 NH₄Fe(SO₄)₂ 溶液 3 mL~5 mL,用 NH₄CNS 标准溶液滴定至微红为终点</p>
计算	$\text{NaCl} (\text{g/L}) = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 58.45}{5.00}$ <p>式中 C₁—AgNO₃ 标准溶液的物质的量浓度 V₁—耗用 AgNO₃ 标准溶液的毫升数 C₂—NH₄CNS 标准溶液的物质的量浓度 V₂—所耗用 NH₄CNS 标准溶液的毫升数</p>

二、除油溶液分析

分析成分: NaOH、Na₂CO₃、Na₃PO₄。

除油溶液中 NaOH、Na₂CO₃、Na₃PO₄ 的测定如表 16.2-4 所示。

表 16.2 4 除油溶液中 NaOH、Na₂CO₃、Na₃PO₄ 的测定

试剂	① 甲基橙指示剂 ② 酚酞指示剂 ③ 0.25 mol/L H ₂ SO ₄ 标准溶液 ④ 0.5 mol/L NaOH 标准溶液
分析程序	① 用移液管吸取试液 5.00 ml 置于 300 ml 锥形瓶中,加水稀释至 150 ml,加甲基橙指示剂 2 滴用 H ₂ SO ₄ 标准溶液滴定至红色为终点,所耗 H ₂ SO ₄ 标准溶液为 V ₁ ml. ② 将溶液煮沸以除去 CO ₂ ,冷却后加酚酞指示剂数滴,用 NaOH 标准溶液滴定至红色为终点,所耗用 NaOH 标准溶液为 V ₂ ml. ③ 用移液管另吸一份试液 5.00 ml 置于 300 ml 锥形瓶中,用水稀释至 150 ml,加入酚酞指示剂 2~3 滴,在不断搅拌下,用 H ₂ SO ₄ 标准溶液缓缓滴定至红色消失为终点,所耗 H ₂ SO ₄ 标准溶液量为 V ₃ ml.
计算	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{g/L}) = \frac{(2C_1V_1 - C_2V_2 - 2C_1V_3) \times 106.0}{5.00}$ $\text{NaOH}(\text{g/L}) = \frac{2(2C_1V_3 - C_1V_1) \times 40.00}{5.00}$ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{C_2V_2 \times 380.2}{5.00}$ <p>式中 C₁—H₂SO₄ 标准溶液的物质的量浓度 C₂—NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V₁、V₂、V₃—见分析程序</p>

三、钢铁电抛光溶液分析

分析成分: H₂SO₄、H₃PO₄、CrO₃、Cr₂O₃。

(一) H₂SO₄、H₃PO₄ 的连续测定

钢铁电抛光溶液中 H₂SO₄、H₃PO₄ 的连续测定如表 16.2-5 所示。

表 16.2-5 钢铁电抛光溶液中 H₂SO₄、H₃PO₄ 的连续测定

试剂	① 甲基橙指示剂 ② 酚红指示剂 ③ 0.1 mol/L NaOH 标准溶液
----	--

续表

分析程序	<p>① 用移液管吸取试液 5.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀</p> <p>② 用移液管吸取稀释液 10.00 mL(相当于原液 0.5 mL)置于 500 mL 锥形瓶中,加水 200 mL 及甲基橙指示剂数滴,以 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈黄色,记录耗用量为 V_1 mL。</p> <p>③ 加酚红指示剂数滴,继续以 NaOH 标准溶液滴定至溶液红色,记录耗用量为 V_2 mL(不包括 V_1 mL)</p>
计算	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/L}) = \frac{C(V_1 - V_2) \times 49.04}{0.5}$ $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{g/L}) = \frac{1.3 \times C V_2 \times 98.08}{0.5}$ <p>式中 C—NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V_1, V_2 见分析程序</p>

(二) CrO_3 、 Cr_2O_3 的测定

钢铁电抛光溶液中 CrO_3 、 Cr_2O_3 的测定如表 16.2-6 所示。

表 16.2-6 钢铁电抛光溶液中 CrO_3 、 Cr_2O_3 的测定

试剂	参看镀铬溶液分析
分析程序	<p>① 用移液管吸取抛光液 10.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。吸取稀释液 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL,加 H_2SO_4 5 mL、H_3PO_4 2 mL 及苯基代邻氨基苯甲酸 6 滴,用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定至深绿色为终点,所耗标准溶液为 V_1 mL。</p> <p>② 上述滴定后的溶液中加入 5% AgNO_3 溶液 5 mL、$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 g,加热煮沸逸出大气泡 1 min,流水冷却后,加苯基代邻氨基苯甲酸 6 滴,用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定至深绿色为终点,所耗用标准溶液为 V_2 mL。</p>
计算	$\text{CrO}_3(\text{g/L}) = \frac{C V_1 \times 100.0}{3 \times 10.00}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{g/L}) = \frac{C(V_1 - V_2) \times 100.0}{3 \times 10.00} \times 0.76$ <p>式中 C—$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液的物质的量浓度 V_1, V_2—见分析程序</p>

第三节 单金属电镀液分析

一、电镀镍溶液分析

分析成分： NiSO_4 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 H_3BO_3 。

(一) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的连续测定

电镀镍溶液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的连续测定如表 16.3-1 所示。

表 16.3-1 电镀镍溶液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的连续测定

试剂	<ul style="list-style-type: none"> ① 缓冲溶液：pH=10 ② 紫脲酸铵指示剂 ③ NH_4F(固体) ④ 0.05 mol/L EDTA 标准溶液
分析程序	<ul style="list-style-type: none"> ① 用移液管吸取镀液 10.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀 ② 用移液管吸取稀释液 10.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中，加水 80 mL，加氨性缓冲液 10 mL，加 NH_4F 1 g~2 g，加热煮沸 2 min ③ 冷却，加紫脲酸铵指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点 (V_1 mL) ④ 另准确吸取稀释液 10 mL 置于 250 mL 锥形瓶中，加水 80 mL，加氨性缓冲液 10 mL，加 EDTA 标准溶液滴定至溶液由黄色变为紫色为终点 (V_2 mL)
计算	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{CV_1 \times 280.9}{10.00}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{C(V_2 - V_1) \times 256.5}{10.00}$ <p>式中 V_1、V_2—见分析程序 C—EDTA 标准溶液的物质的量浓度</p>

(二) Na₂SO₄ 的测定

电镀镍溶液中 Na₂SO₄ 的测定如表 16.3-2 所示。

表 16.3-2 电镀镍溶液中 Na₂SO₄ 的测定

试剂	① 茜素红 S 指示剂 ② 95% 乙醇 ③ 0.1 mol/L HCl ④ 0.1 mol/L BaCl ₂ 标准溶液
分析程序	① 用移液管吸取镀液 10.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀 ② 用移液管吸取稀释液 10.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 20 mL,茜素红 S 指示剂 10~12 滴,用 HCl 滴定溶液呈黄色再过量 6~8 滴,加入乙醇 20 mL,用 BaCl ₂ 标准溶液滴定到溶液由黄色变为粉红色为终点
计算	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 322.1}{10.00} - A \times 1.148 - B \times 1.3.$ 式中 V—BaCl ₂ 标准溶液耗用的毫升数 A—镀液中 NiSO ₄ · 7H ₂ O 的含量(g/L) B—镀液中 MgSO ₄ · 7H ₂ O 的含量(g/L) C—BaCl ₂ 标准溶液的物质的量浓度

(三) NaCl 的测定

电镀镍溶液中 NaCl 的测定如表 16.3-3 所示。

表 16.3-3 电镀镍溶液中 NaCl 的测定

试剂	① 5% K ₂ CrO ₄ ② 0.1 mol/L AgNO ₃ 标准溶液
分析程序	用移液管吸取镀液 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 100 mL,加 K ₂ CrO ₄ 指示剂 1 mL,用 AgNO ₃ 标准溶液滴定至溶液出现红色浑浊为终点
计算	$\text{NaCl}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 58.44}{5.00}$ 式中 C—AgNO ₃ 标准溶液的物质的量浓度 V—AgNO ₃ 标准溶液耗用的毫升数

(四) H_3BO_3 的测定

电镀镍溶液中 H_3BO_3 的测定如表 16.3-4 所示。

表 16.3-4 电镀镍溶液中 H_3BO_3 的测定

试剂	① 饱和 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液 ② 甘露醇(固体) ③ 0.1 mol/L NaOH 标准溶液 ④ 1%酒精溶液 ⑤ 溴甲酚紫指示剂
分析程序	用移液管吸取镀液 1.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,用 25 mL 水稀释,加 5 mL $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液,加 3 滴溴甲酚紫指示剂,溶液将变蓝色,如果溶液仍为绿色,用 NaOH 标准溶液滴至蓝色,加 2 g 甘露醇,酚酞 0.5 mL,用 NaOH 标准溶液滴至溶液颜色由蓝绿色变成蓝紫色为终点
计算	$H_3BO_3(g/L) = \frac{CV \times 61.84}{1.00}$ 式中 C—NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V—耗用 NaOH 标准溶液的毫升数

二、镀铬溶液分析

测定成分: CrO_3 、 Cr_2O_3 、 H_2SO_4 。

(一) CrO_3 的测定

镀铬溶液中 CrO_3 的测定如表 16.3-5 所示。

表 16.3-5 镀铬溶液中 CrO_3 的测定

试剂	① H_2SO_4 (1:1) ② H_3PO_4 ($d=1.7$) ③ 苯基代邻氨基甲酸指示剂 ④ 0.1 mol/L $(NH_4)_2Fe(SO_4)_3$ 标准溶液
分析程序	① 用移液管吸取镀液 5.00 mL 于 100 mL 的容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀 ② 准确吸取稀释液 5.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中(含原溶液 0.25 mL),加水 75 mL, H_2SO_4 10 mL, H_3PO_4 1 mL, 苯基代邻氨基甲酸指示剂 2~3 滴,用 0.1 mol/L $(NH_4)_2Fe(SO_4)_3$ 标准溶液滴定至紫红色变为亮绿色为终点。所耗标准溶液为 V_1 mL

续表

分析程序	<p>① 用移液管吸取镀液 10.00 mL 置于 400 mL 烧杯中,加入乙醇混合液 30 mL,加水 250 mL 加热煮沸,趁热慢慢加入 BaCl₂ 溶液 10 mL,充分搅拌,煮沸 1 min</p> <p>② 于温热处静置 1 h 以上,用紧密无灰滤纸过滤,以 1% HCl 酸化的热水洗涤沉淀数次,再用水洗至无 Cl⁻ (用 AgNO₃ 检验)</p> <p>③ 将滤纸连同沉淀放入已知重量的瓷坩埚中,干燥、灰化,于 800°C ~ 900°C 灼烧 30 min,在干燥器内冷却,称量至恒重为止。称得重量 BaSO₄ 为 A g</p>
计算	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/L}) = \frac{A \times 420.3}{10.00}$ <p>式中 A—见分析程序</p>

三、酸性电镀铜溶液分析

分析成分: Cu²⁺、H₂SO₄、Fe。

(一) Cu²⁺ 的测定

酸性电镀铜溶液中 Cu²⁺ 的测定如表 16.3-8 所示。

表 16.3-8 酸性电镀铜溶液中 Cu²⁺ 的测定

试剂	<p>① NH₄OH (1:1)</p> <p>② NaF(固体)</p> <p>③ PAN 指示剂</p> <p>④ 三乙醇胺:分析纯</p> <p>⑤ 0.05 mol/L EDTA 标准溶液</p>
分析程序	用移液管吸取镀液 10.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 80 mL, NaF 1 g,三乙醇胺 6 滴,加氨水至淡蓝色[非 Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ 的颜色],加入 PAN 3 滴,EDTA 标准溶液滴定,溶液由蓝紫色至绿色为终点
计算	$\text{Cu}^{2+}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 63.54}{10.00}$ <p>式中 C—EDTA 标准溶液的物质的量浓度 V—EDTA 标准溶液所耗用的毫升数</p>

(二) H₂SO₄ 的测定

酸性电镀铜溶液中 H₂SO₄ 的测定如表 16.3-9 所示。

(一) CuCN 的测定

氰化电镀铜溶液中 CuCN 的测定如表 16.3-11 所示。

表 16.3-11 氰化电镀铜溶液中 CuCN 的测定

试剂	① $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (固体) ② NH_4OH ($d=0.9$) ③ 95% 乙醇 ④ 25% 柠檬酸铵 ⑤ PAN 指示剂 ⑥ 0.05 mol/L EDTA 标准溶液
分析程序	① 用移液管吸取镀液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀 ② 准确吸取稀释液 10.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 g,摇匀 ③ 加热煮沸至溶液呈淡蓝色,冷却,加柠檬酸铵 10 mL,滴加 NH_4OH 溶液呈深蓝色,加水 80 mL,乙醇 5 mL,PAN 指示剂 4 滴,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由蓝紫色变为黄绿色为终点
计算	$\text{CuCN}(\text{g/L}) = \frac{C \times V \times 89.55}{10.00}$ 式中 C—EDTA 标准溶液的物质的量浓度 V—EDTA 标准溶液耗用的毫升数

(二) 游离 CN^- 的测定

氰化电镀铜溶液中 CN^- (游离)的测定如表 16.3-12 所示。

表 16.3-12 氰化电镀铜溶液中 CN^- (游离)的测定

试剂	① 10% KI ② NH_4OH ($d=0.9$) ③ 0.1 mol/L AgNO_3 标准溶液
分析程序	用移液管吸取镀液 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 100 mL,加 NH_4OH 3 mL,KI 5 mL,用 AgNO_3 标准溶液滴定至溶液出现黄色浑浊为终点
计算	$\text{NaCN}(\text{游离})(\text{g/L}) = \frac{C \times V \times 98.02}{5.00}$ 式中 C— AgNO_3 标准溶液的物质的量浓度 V— AgNO_3 标准溶液所耗用的毫升数

(三) NaOH 的测定

氰化电镀铜溶液中 NaOH 的测定如表 16.3-13 所示。

表 16.3-13 氰化电镀铜溶液中 NaOH 的测定

试剂	① 10% BaCl ₂ ② 0.1%麝香草酚酞指示剂 ③ 0.1 mol/L AgNO ₃ 标准溶液 ④ 0.1 mol/L HCl 标准溶液
分析程序	用移液管吸取镀液 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 100 mL,加 2 倍滴定 NaCN 所耗用的 AgNO ₃ 标准溶液毫升数,加 BaCl ₂ 溶液 20 mL,麝香草酚酞指示剂 7~8 滴,用 HCl 标准溶液滴定至蓝色消失为终点
计算	$\text{NaOH(g/L)} = \frac{C \times V \times 10.00}{5.00}$ 式中 C—HCl 标准溶液的物质的量浓度 V—HCl 标准溶液所耗用的毫升数

(四) Na₂CO₃ 的测定

氰化电镀铜溶液中 Na₂CO₃ 的测定如表 16.3-14 所示。

表 16.3-14 氰化电镀铜溶液中 Na₂CO₃ 的测定

试剂	① 10% BaCl ₂ 溶液 ② 甲基橙为指示剂 ③ 0.1 mol/L HCl 标准溶液 ④ 0.1 mol/L NaOH 标准溶液
分析程序	① 用移液管吸取镀液 1.00 mL 置于 300 mL 烧杯中,加水 70 mL,加热至近沸,加 BaCl ₂ 10 mL,煮沸,在温暖处静置 15 min,用两张紧密滤纸过滤,以热水洗涤 3~5 次 ② 将沉淀及滤纸移置原烧杯中,加水 50 mL 及甲基橙数滴,以 HCl 标准溶液滴定至红色,过量 3 mL~5 mL,加热煮沸 3 min,冷却,再用 NaOH 标准溶液滴定至黄色为终点
计算	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{g/L}) = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 106.0}{2 \times 1.00}$ 式中 C ₁ —HCl 标准溶液的物质的量浓度 V ₁ —HCl 标准溶液所耗用的毫升数 C ₂ —NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V ₂ —NaOH 标准溶液所耗用的毫升数

五、酸性镀锌溶液分析

成分分析： Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 Fe 。

(一) Zn^{2+} 的测定

酸性镀锌溶液中 Zn^{2+} 的测定如表 16.3-15 所示。

表 16.3-15 酸性镀锌溶液中 Zn^{2+} 的测定

试剂	<ul style="list-style-type: none"> ① 三乙醇胺(1:1)溶液 ② 10%氰化钾溶液 ③ 抗坏血素(固体) ④ 缓冲溶液(pH=10) ⑤ 甲醛溶液(1:9) ⑥ 铬黑 T 指示剂 ⑦ 0.05 mol/L EDTA 标准溶液
分析程序	<ul style="list-style-type: none"> ① 用移液管吸取镀液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀 ② 用移液管吸取稀释液 20.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 60 mL 及抗坏血素少许(约 0.2 g),摇匀 ③ 加缓冲溶液 10 mL 及铬黑 T 指示剂数滴,摇匀 ④ 加甲醛溶液 10 mL,振摇数秒钟,溶液呈红色,立即以 0.05 mol/L EDTA 溶液滴定至蓝色,再加入甲醛溶液 10 mL,如溶液转为红色,继续以 EDTA 溶液滴定至蓝色为终点
计算	$Zn(g/L) = \frac{CV \times 65.38}{10.00}$ <p>式中 C—EDTA 标准溶液的物质的量浓度 V—EDTA 标准溶液耗用的毫升数</p>

(二) Al 的测定

酸性镀锌溶液中 Al 的测定如表 16.3-16 所示。

表 16.3-16 酸性镀锌溶液中 Al 的测定

试剂	<ul style="list-style-type: none"> ① HCl($d=1.19$) ② 氨水($d=0.90$) ③ NH_4Cl: 固体及 1% 的溶液
----	--

续表

分析程序	<p>① 用移液管吸取镀液 10.00 mL 于 100 mL 烧杯中, 加 HCl 数滴, 并加热蒸发至体积 2 mL~3 mL.</p> <p>② 加 NH₄Cl 5 g, 用玻璃棒搅拌成糊状, 再加氨水 10 mL、沸水 25 mL, 过滤, 用 NH₄Cl 溶液洗涤 8~10 次</p> <p>③ 将滤纸放入已知重量的瓷坩锅中灼烧到恒重, 在干燥器内冷却后称重</p>
计算	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{G \times 6.54 \times 1000}{10.00}$ <p>式中 G—灼烧后坩锅内灰粉的重量(g)</p>
注意事项	<p>如镀液中含 Fe 量较高, 应先加入浓 HNO₃ 1 mL, 加热煮沸, 再按上述方法进行, 计算公式为:</p> $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{(G - G_{\text{Fe}} \times 1.43 \times \frac{10}{1000}) \times 6.54 \times 1000}{10.00}$ <p>式中 G_{Fe}—为 Fe 的含量(g/L)</p>

(三) SO₄²⁻ 的测定

酸性镀锌溶液中 SO₄²⁻ 的测定如表 16.3-17 所示。

表 16.3-17 酸性镀锌溶液中 SO₄²⁻ 的测定

试剂	<p>① HCl(d=1.19)</p> <p>② 10% BaCl₂</p>
分析程序	<p>① 用移液管吸取镀液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀</p> <p>② 用移液管吸取稀释液 10.00 mL 置于 400 mL 烧杯中, 加 HCl 5 mL, 水 50 mL, 加热至沸, 在不断搅拌下加入 BaCl₂ 溶液 10 mL~20 mL, 使沉淀完全</p> <p>③ 保温 5 h~6 h, 用紧密无灰滤纸过滤, 用加有数滴 HCl 之沸水洗数次, 将沉淀物及滤纸移至已知恒重的瓷坩锅中, 干燥, 灰化, 灼烧到恒重, 称重</p>
计算	$\text{SO}_4^{2-}(\text{g/L}) = \frac{G \times 0.4114 \times 1000}{10.00}$ <p>式中 G—沉淀重(g)</p>

(四) Fe 的测定

酸性镀锌溶液中 Fe 的测定如表 16.3-18 所示。

表 16.3-18 酸性镀锌溶液中 Fe 的测定

试剂	<p>① HNO₃ (<i>d</i>=1.42) ② H₂SO₄ (<i>d</i>=1.84) ③ HCl (<i>d</i>=1.19) 及 1:1 的溶液 ④ H₃PO₄ (<i>d</i>=1.70) ⑤ 氨水 (<i>d</i>=0.90) ⑥ NH₄Cl (固体) ⑦ 6% SnCl₂ 溶液 ⑧ HgCl₂ 饱和溶液 ⑨ 二苯胺磺酸钠指示剂 ⑩ 0.05 mol/L K₂Cr₂O₇ 标准溶液</p>
分析程序	<p>① 用移液管吸取镀液 20.00 mL 于 250 mL 烧杯中, 加 HNO₃ 3~5 滴, 加热煮沸, 加 NH₄Cl 10 g, 水 50 mL, 再煮沸 ② 在搅拌下加入氨水至微碱性, 静置片刻, 趁热过滤, 用热水洗涤滤纸及沉淀数次, 弃去滤液及洗液 ③ 以热 1:1 HCl 将沉淀溶解, 用热水洗涤滤纸, 溶液及洗液收集于 250 mL 锥形瓶中 ④ 加 HCl 10 mL, 加热至 60℃~70℃, 加入 SnCl₂ 溶液至黄色消失再过量 1~2 滴。冷却, 加入 HgCl₂ 5 mL, 摇匀后应有白色沉淀产生 (如无沉淀或沉淀呈灰黑色, 则试验已失败, 应重做) ⑤ 加水 100 mL, H₂SO₄ 5 mL, H₃PO₄ 5 mL, 冷却, 加二苯胺磺酸钠指示剂数滴, 以 K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定至溶液变为紫蓝色为终点</p>
计算	$\text{Fe(g/L)} = \frac{CV \times 55.85}{20.00}$ <p>式中 C—K₂Cr₂O₇ 标准溶液的物质的量浓度 V—K₂Cr₂O₇ 标准溶液耗用的毫升数</p>

六、氨羧络合物电镀镉溶液分析

分析成分: Cd、NH₄Cl、N(CH₂COOH)₃、(NCH₂)₂(CH₂COOH)₄。

(一) Cd 的测定

氨羧络合物电镀镉溶液中 Cd 的测定如表 16.3-19 所示。

表 16.3-19 羧络合物镀镉溶液中 Cd 的测定

试剂	① $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (固体) ② 氨水 ③ 六次甲基四胺缓冲液 (pH=5.5) ④ 0.01 mol/L EDTA 标准溶液 ⑤ 二甲苯酚橙指示剂 ⑥ 0.01 mol/L ZnSO_4 标准溶液
分析程序	① 用移液管吸取镀液 0.5 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 40 mL,加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 1 g,加热煮沸 5 min ② 取下冷至微热,加氨水 8 滴,加入六次甲基四胺缓冲液 20 mL,加标准 EDTA 溶液 25.00 mL,二甲苯酚橙指示剂 2~3 滴 ③ 用 ZnSO_4 标准溶液滴定至由黄色突变为玫瑰红色为终点
计算	$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{(25.00C_1 - C_2V) \times 0.2564 \times 1000}{0.50}$ 式中 C_1 —EDTA 标准溶液的物质的量浓度 C_2 — ZnSO_4 标准溶液的物质的量浓度 V —耗用 ZnSO_4 标准溶液的毫升数

(二) NH_4Cl 的测定

羧络合物镀镉溶液中 NH_4Cl 的测定如表 16.3-20 所示。

表 16.3-20 羧络合物镀镉溶液中 NH_4Cl 的测定

试剂	① 酚酞指示剂 ② 0.1 mol/L NaOH 标准溶液 ③ 1:3 中性甲醛
分析程序	① 用移液管吸取镀液 1 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 30 mL~40 mL,加几滴酚酞指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定至溶液出现淡红(不计滴定管读数),加入甲醛 10 mL,摇匀 ② 溶液变成无色,继续用 NaOH 标准溶液滴定,如出现淡红色再加入甲醛 5 mL,再继续用标准 NaOH 溶液滴定。这样反复直到加入甲醛后溶液淡红色不变为终点(记下所用全部标准 NaOH 溶液的毫升数)
计算	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 0.0535 \times 1000}{1.00}$ 式中 C —NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V —耗用 NaOH 标准溶液的毫升数

(三) $N(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ 的测定

氨基络合物镀镉溶液中 $N(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ 的测定如表 16.3-21 所示。

表 16.3-21 氨基络合物镀镉溶液中 $N(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ 的测定

试剂	<ul style="list-style-type: none"> ① 一氯醋酸钠(固体) ② 0.3% 铬天青 S 水溶液指示剂 ③ 0.1 mol/L FeCl_3 标准溶液
分析程序	<ul style="list-style-type: none"> ① 用移液管吸取镀液 10 mL, 置于 100 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀 ② 再用移液管吸取稀释液 10 mL, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL, 加 0.7 g 一氯醋酸钠调节 $\text{pH}=2$, 加铬天青 S 水溶液指示剂 2~3 滴至溶液橙橘色 ③ 加热至 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$, 立即用 FeCl_3 标准溶液滴定至蓝紫色为终点
计算	$N(\text{CH}_2\text{COOH})_3(\text{g/L}) = \frac{CV \times 0.0535 \times 1000}{1.00}$ <p>式中 C—FeCl_3 标准溶液的物质的量浓度 V 耗用 FeCl_3 溶液的毫升数</p>

注: 若 $N(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ 的量在 95 mg/L 时, 滴定终点为蓝绿色, 在含量在 95 mg/L 以上为绿色。

(四) $(\text{NCH}_2)_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4$ 的测定

氨基络合物镀镉溶液中 $(\text{NCH}_2)_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4$ 的测定如表 16.3-22 所示。

表 16.3-22 氨基络合物镀镉溶液中 $(\text{NCH}_2)_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4$ 的测定

试剂	<ul style="list-style-type: none"> ① 1 mol/L 酒石酸钾钠溶液 ② 缓冲溶液($\text{pH}=4$) ③ MgCl_2(固体) ④ 0.025 mol/L Cu-EDTA 溶液 ⑤ 0.05 mol/L EDTA 标准溶液 ⑥ PAN 指示剂 ⑦ 无水乙醇
----	--

续表

分析程序	<p>① 用移液管吸取镀液 2.5 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加酒石酸钾钠溶液 5 mL,缓冲溶液 20 mL, MgCl₂ 10 g,水 15 mL,振荡,待 MgCl₂ 溶解,加 Cu-EDTA 溶液 5 mL,无水乙醇 30 mL,振荡后放置 30 min 以上</p> <p>② 加 PAN 指示剂 7 滴,用 EDTA 标准溶液以每 7 s 一滴速度慢慢滴定至红色退呈淡红色时,加入无水乙醇 15 mL(分两次加入,若发现溶液浑浊,可加少量水使溶液澄清),继续以更慢的速度滴定至溶液呈黄色中稍带绿色(澄清液)为终点。滴定过程应不少于 15 min</p>
计算	$(\text{NCH}_2)_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4 (\text{g/L}) = \frac{C(V_{\text{Cd}} - V_{\text{E}}) \times 0.2923 \times 1000}{2.50}$ <p>式中 C EDTA 标准溶液的物质的量浓度</p> <p>V_{Cd}—测定 $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ 时耗用 EDTA 标准溶液的毫升数</p> <p>V_{E}—测定 $(\text{NCH}_2)_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4$ 时耗用 EDTA 标准溶液的毫升数</p>

- 注: 1. 此试验不能加热,加热会使 Cd^{2+} 与氨三乙酸络合,结果偏高;
 2. 加无水乙醇 30 mL,需分次加入,否则产生浑浊;
 3. 滴定速度为 1 滴/(5~7)s,滴定速度过快易过终点,结果偏低。

七、碱性电镀锡溶液分析

分析成分: Na_2SnO_3 、 NaOH 、 NaAc 、 Sn^{2+} 、 Na_2CO_3 。

(一) $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的测定

碱性电镀锡溶液中 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的测定如表 16.3-23 所示。

表 16.3-23 碱性电镀锡溶液中 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的测定

试剂	<p>① $\text{HCl}(d=1.19)(1:1)$ 溶液</p> <p>② 30% H_2O_2</p> <p>③ 六次甲基四胺(固体)</p> <p>④ NH_4F(固体)</p> <p>⑤ 0.2% 二甲基酚橙指示剂</p> <p>⑥ 0.05 mol/L EDTA 标准溶液</p> <p>⑦ 0.05 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液</p>
----	---

续表

分析程序	<p>① 用移液管吸取镀液 2.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加 HCl 2 mL, H₂O₂ 3~5 滴, 加热煮沸除去过量的 H₂O₂</p> <p>② 加入 EDTA 标准溶液 20 mL, 加热煮沸 2 min, 冷却</p> <p>③ 加水 30 mL, 六次甲基四胺 2 g~3 g, 呈弱酸性 (pH ≈ 5~6), 加二甲苯橙指示剂 4~6 滴, 用 Pb(NO₃)₂ 标准溶液滴定至溶液由黄色变为红色 (不计读数)</p> <p>④ 加 NH₄F 4 g, 加热至 40℃, 冷却, 再以 Pb(NO₃)₂ 标准溶液滴定至溶液由黄色变为红色为终点</p>
计算	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 266.7}{2.00}$ <p>式中 C—Pb(NO₃)₂ 标准溶液的物质的量浓度 V—Pb(NO₃)₂ 标准溶液所耗用的毫升数</p>

(二) NaOH 的测定

碱性电镀锡溶液中 NaOH 的测定如表 16.3-24 所示。

表 16.3-24 碱性电镀锡溶液中 NaOH 的测定

试剂	<p>① 10% BaCl₂</p> <p>② 0.1 mol/L HCl 标准溶液</p> <p>③ 麝香草酚酞指示剂</p>
分析程序	<p>用移液管吸取镀液 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加煮沸的 BaCl₂ 溶液 50 mL, 加麝香草酚酞指示剂 8~10 滴, 用 HCl 标准溶液滴定至蓝色消失为终点</p>
计算	$\text{NaOH}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 40.00}{5.00}$ <p>式中 C—HCl 标准溶液的物质的量浓度 V—HCl 标准溶液所耗用的毫升数</p>

(三) NaAc 的测定

碱性电镀锡溶液中 NaAc 的测定如表 16.3-25 所示。

表 16.3 - 25 碱性电镀锡溶液中 NaAc 的测定

试剂	① 0.1 mol·L HCl 标准溶液 ② 0.1 mol·L NaOH 标准溶液 ③ 酚酞指示剂 ④ 二甲基橙指示剂
分析程序	① 用移液管吸取镀液 2.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL,一甲基酚橙指示剂 2 滴,用 HCl 标准溶液中和到溶液由黄色变橙色(不计毫升数),煮沸 1 min ② 冷却后加 5 滴酚酞指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定至红色为终点
计算	$\text{NaAc} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 136.0}{2.00}$ 式中 C—NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V—NaOH 标准溶液所耗用的毫升数

(四) Sn²⁺ 的测定

碱性电镀锡溶液中 Sn²⁺ 的测定如表 16.3 - 26 所示。

表 16.3 - 26 碱性电镀锡溶液中 Sn²⁺ 的测定

试剂	① HCl(<i>d</i> =1.19) ② 1% 淀粉指示剂 ③ 0.1 mol/l. I ₂ 标准溶液
分析程序	用移液管吸取镀液 2.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL, HCl 20 mL, 淀粉指示剂 5 mL, 迅速以 I ₂ 标准溶液滴定至蓝色呈现 1 min 不消失为终点
计算	$\text{Sn}^{2+}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 59.35}{2.00}$ 式中 C—I ₂ 标准溶液的物质的量浓度 V—I ₂ 标准溶液所耗用的毫升数

(五) Na₂CO₃ 的测定

碱性电镀锡溶液中 Na₂CO₃ 的测定如表 16.3 - 27 所示。

表 16.3 - 27 碱性电镀锡溶液中 Na_2CO_3 的测定

试剂	① 30% BaCl_2 溶液 ② 甲基橙指示剂 ③ 酚酞指示剂 ④ 1 mol/L NaOH 标准溶液 ⑤ 1 mol/L HCl 标准溶液
分析程序	① 用移液管吸取镀液 10.00 mL 置于 600 mL 烧杯中, 加入 400 mL 蒸馏水, 将溶液煮沸, 滴加 30% BaCl_2 溶液使沉淀完全, 保持温热, 静置使沉淀物下沉 ② 用中等紧密滤纸过滤, 以热水洗涤至无碱性, 然后把沉淀物及滤纸放回烧杯中, 加甲基橙指示剂 3 滴, 用 HCl 标准溶液滴定至红色, 再多加 5 mL, 所耗去的标准溶液为 V_1 mL. ③ 缓缓加热至沸以逐去 CO_2 , 煮沸 3 min 后冷却, 加数滴酚酞指示剂, 用 NaOH 标准溶液回滴至红色, 所耗 NaOH 标准溶液为 V_2 mL.
计算	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{g/L}) = \frac{(C_1 V_1 - C_2 V_2) \times 106.0}{2 \times 10.00}$ 式中 C_1 — HCl 标准溶液的物质的量浓度 C_2 — NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V_1, V_2 — 见分析程序

八、酸性电镀锡溶液分析

分析成分: Sn^{2+} 、 H_2SO_4 。

(一) Sn^{2+} 的测定

与碱性电镀锡溶液中的分析方法相同。

(二) 游离 H_2SO_4 的测定

酸性电镀锡溶液中游离 H_2SO_4 的测定如表 16.3 - 28 所示。

表 16.3 - 28 酸性电镀锡溶液中游离 H_2SO_4 的测定

试剂	① 4% 草酸铵 ② 0.1% 甲基红指示剂 ③ 0.5 mol/L NaOH 标准溶液
分析程序	用移液管吸取镀液 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加 4% 草酸铵溶液 50 mL, 摇动数分钟, 加水 50 mL, 加甲基红指示剂 5~8 滴, 用 NaOH 标准溶液滴定至黄色为终点

续 表

计算	$\text{游离 H}_2\text{SO}_4(\text{g}\cdot\text{L}) = \frac{CV \times 98.08}{2 \times 5.00}$
	式中 C—NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V—NaOH 标准溶液所耗用的毫升数

九、氰化电镀银溶液分析

分析成分： AgCl 、 CN^- （游离）、 K_2CO_3 。

（一） AgCl 的测定

氰化电镀银溶液中 AgCl 的测定如表 16.3-29 所示。

表 16.3-29 氰化电镀银溶液中 AgCl 的测定

试剂	<ul style="list-style-type: none"> ① HNO_3 ($d=1.42$) ② H_2SO_4 ($d=1.84$) ③ 铁铵矾指示剂 ④ 0.1 mol/L KCNS 标准溶液
分析程序	<ul style="list-style-type: none"> ① 用移液管吸取镀液 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中，在抽风橱内加 HNO_3 10 mL，H_2SO_4 10 mL，加热至瓶壁上 AgCl 沉淀溶解完全，并冒 SO_3 白色浓烟 ② 冷却后，加水 50 mL，加铁铵矾指示剂 2 mL，用 KCNS 标准溶液滴定到出现稳定的微红色为终点
计算	$\text{AgCl}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 143.3}{5.00}$ 式中 C—KCNS 标准溶液的物质的量浓度 V—KCNS 标准溶液所耗用的毫升数

（二）KCN 的测定

氰化电镀银溶液中 KCN 的测定如表 16.3-30 所示。

表 16.3-30 氰化电镀银溶液中 KCN 的测定

试剂	<ul style="list-style-type: none"> ① NH_4OH ($d=0.9$) ② 10% KI 溶液 ③ 0.5% 铬蓝黑指示剂 ④ 0.01 mol/L AgNO_3 标准溶液
----	--

续表

分析程序	<p>① 用移液管吸取镀液 10.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀</p> <p>② 用移液管吸取稀释液 10.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 80 mL,加 NH₄OH 3 mL,加 10% KI 1 mL,用 AgNO₃ 标准溶液滴定至溶液呈现黄色浑浊为终点。所耗 AgNO₃ 标准溶液为 V mL。</p>
计算	$\text{KCN}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 130.24}{1.00}$ <p>式中 C—AgNO₃ 标准溶液的物质的量浓度 V—AgNO₃ 标准溶液所消耗的毫升数</p>

(三) K₂CO₃ 的测定

氰化电镀银溶液中 K₂CO₃ 的测定如表 16.3-31 所示。

表 16.3-31 氰化电镀银溶液中 K₂CO₃ 的测定

试剂	<p>① 0.1 mol/L AgNO₃ 标准溶液</p> <p>② 1%酚酞指示剂</p> <p>③ 0.1 mol/L HCl 标准溶液</p>
分析程序	<p>用移液管吸取镀液 5.00 mL 置于 300 mL 锥形瓶中,加入煮沸的冷却水 100 mL,加入滴定 5 mL 镀液中 KCNS(游离)所消耗 0.1 mol AgNO₃ 标准溶液的毫升数,加酚酞指示剂 2 滴,用 HCl 标准溶液滴定至红色消失为终点</p>
计算	$\text{K}_2\text{CO}_3(\text{g/L}) = \frac{CV \times 138.2}{5.00}$ <p>式中 C—HCl 标准溶液的物质的量浓度 V—HCl 标准溶液所耗用的毫升数</p>

十、氰化电镀金溶液分析

分析成分: Au、KCN。

(一) Au 的测定

氰化电镀金溶液中 Au 的测定如表 16.3-32 所示。

表 16.3-32 氰化电镀金溶液中 Au 的测定

试剂	① H_2SO_4 ($d=1.84$) ② 30% H_2O_2
分析程序	① 准确吸取镀液 10.00 mL, 置于 250 mL 烧杯中, 加 H_2SO_4 10 mL, H_2O_2 5 mL, 加热至冒白色浓烟 ② 加水 100 mL, 再煮沸 2 min, 过滤, 用热水洗数次 ③ 将滤纸及沉淀置于已知重量的瓷坩埚中, 干燥, 灰化, 于 800℃ 灼烧 30 min ④ 取出坩埚放入干燥器中冷却至室温, 称重
计算	$Au(g/L) = \frac{m}{10.00} \times 1000$ 式中 m 沉淀重(g)

(二) KCN 的测定

氰化电镀金溶液中 KCN 的测定如表 16.3-33 所示。

表 16.3-33 氰化电镀金溶液中 KCN 的测定

试剂	① 10% KI 溶液 ② 0.1 mol/L $AgNO_3$ 标准溶液
分析程序	用移液管吸取镀液 5.00 mL, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL, 加 KI 5 mL, 用 $AgNO_3$ 标准溶液滴定至溶液出现黄色浑浊为终点
计算	$KCN(g/L) = \frac{C \times V \times 130.2}{5.00}$ 式中 C — $AgNO_3$ 标准溶液的物质的量浓度 V — $AgNO_3$ 标准溶液所耗用的毫升数

第四节 合金镀液分析

一、铜锌合金(黄铜)镀液分析

分析成分: Cu、Zn、总 CN^- 、游离 CN^- 。

(一) Cu、Zn 的连续测定

铜锌合金(黄铜)镀液中 Cu、Zn 的连续测定如表 16.4-1 所示。

表 16.4-1 铜锌合金(黄铜)镀液中 Cu、Zn 的连续测定

试剂	① 过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (固体) ② 10% 柠檬酸铵溶液 ③ 20% KCN ④ 缓冲溶液 (pH=10) ⑤ 抗坏血酸 (固体) ⑥ PAN 指示剂 ⑦ 铬黑 T 指示剂 ⑧ 甲醛溶液 (1:3) ⑨ 0.05 mol/L EDTA 标准溶液
分析程序	① 用移液管吸取镀液 1.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加过硫酸铵 1 g 左右, 加水 50 mL, 加热煮沸 5 min, 此时应为蓝色透明溶液, 冷却, 加柠檬酸铵溶液 3 mL, 加缓冲溶液 10 mL 及 PAN 指示剂 2~3 滴, 用 EDTA 标准溶液滴定至绿色为终点, 所耗 EDTA 标准溶液为 V_1 mL ② 用移液管吸取镀液 1.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL, 加 KCN 溶液 5 mL, 抗坏血酸 1 g 左右, 加缓冲溶液 10 mL 及铬黑 T 少许, 加甲醛溶液 10 mL, 溶液变为红色, 用 EDTA 标准溶液滴定至蓝色不变为终点, 所耗 EDTA 溶液为 V_2 mL.
计算	$\text{Zn(g/L)} = \frac{CV_2 \times 65.38}{1.00}$ $\text{Cu(g/L)} = \frac{C(V_1 - V_2) \times 63.55}{1.00}$ <p>式中 C EDTA 标准溶液的物质的量浓度 V_1、V_2—见分析程序</p>

(二) 总 CN^- 的测定

铜锌合金(黄铜)镀液中总 CN^- 的测定如表 16.4-2 所示。

表 16.4-2 铜锌合金(黄铜)镀液中总 CN^- 的测定

试剂	① 10% KI ② 25% NaOH ③ 0.1 mol/L AgNO_3 标准溶液
----	--

续 表

分析程序	用移液管吸取镀液 5.00 mL, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL, KI 溶液 2 mL 及 NaOH 10 mL, 以 AgNO ₃ 标准溶液滴定至生成黄色浑浊为终点
计算	$\text{NaCN}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 49.01}{5.00}$ 式中 C—AgNO ₃ 标准溶液的物质的量浓度 V 所耗 AgNO ₃ 标准溶液的毫升数

(三) 游离 CN⁻ 的测定

铜锌合金(黄铜)镀液中游离 CN⁻ 的测定如表 16.4-3 所示。

表 16.4-3 铜锌合金(黄铜)镀液中游离 CN⁻ 的测定

试剂	① 20% KI ② 0.1 mol/L AgNO ₃ 标准溶液
分析程序	用移液管吸取镀液 10.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 100 mL, 加 KI 溶液 5 mL, 以 AgNO ₃ 标准溶液滴定至略显浑浊为终点
计算	$\text{游离 NaCN}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 98.08}{10.00}$ 式中 C—AgNO ₃ 标准溶液的物质的量浓度 V 所耗 AgNO ₃ 标准溶液的毫升数

二、铜锡合金镀液分析

分析成分: Cu、Sn、游离 NaCN、游离 NaOH、Na₂CO₃。

(一) Cu 的测定

铜锡合金镀液中 Cu 的测定如表 16.4-4 所示。

表 16.4-4 铜锡合金镀液中 Cu 的测定

试剂	① 过硫酸铵(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (固体) ② 缓冲溶液(pH=10) ③ PAN 指示剂: 0.1%乙醇溶液 ④ NH ₄ F(固体) ⑤ 0.05 mol/L EDTA 标准溶液
----	---

续表

分析程序	用移液管吸取镀液 1.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 10 mL, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1 g, 摇匀,加水 50 mL、缓冲液 10 mL、PAN3~5 滴,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色转为黄(或绿)色
计算	$\text{Cu}(\text{g/L}) = \frac{C \times V \times 63.54}{1.00}$ 式中 C—EDTA 标准溶液的物质的量浓度 V— 所耗 EDTA 标准溶液的毫升数

(二) Sn 的测定

铜锡合金镀液中 Sn 的测定如表 16.4-5 所示。

表 16.4-5 铜锡合金镀液中 Sn 的测定

试剂	<ol style="list-style-type: none"> ① HNO₃ (d=1.42) ② H₂SO₄ (d=1.84) ③ HCl 溶液 (d=1.12) 及 1:1 的溶液 ④ 铁粉或铁丝(纯) ⑤ Al 片(分析纯) ⑥ 大理石(CaCO₃) ⑦ 0.1 mol/L I₂ 溶液 ⑧ 1% 淀粉溶液
分析程序	<ol style="list-style-type: none"> ① 吸取镀液 10.00 mL 置于 300 mL 烧杯中,加 HNO₃ 2 mL 及 H₂SO₄ 10 mL(在通风橱内进行),加热至冒浓白烟 ② 冷却,加水 50 mL、HCl 20 mL、铁丝(屑)3 g,加热至沸,待蓝色消失,继续加热 5 min ③ 稍冷,过滤,用热水洗数次,将滤液及洗液合并,置于 500 mL 锥形瓶中,加 HCl 25 mL 及 Al 片 2 g,如果作用十分剧烈,用流水冷却,以防止溶液溢出瓶外,待作用缓慢后,将溶液煮沸至 Al 及析出 Sn 完全溶解,停止加热,投入大理石一块,迅速以流水冷却,加淀粉溶液 5 mL,用 I₂ 标准溶液滴定至蓝色不消失为终点
计算	$\text{Sn}(\text{g/L}) = \frac{C \times V \times 118.7}{10.00}$ 式中 C—I ₂ 标准溶液的物质的量浓度 V— 所耗 I ₂ 标准溶液的毫升数

(三) 游离 CN⁻ 的测定

铜锡合金镀液中游离 CN⁻ 的测定如表 16.4-6 所示。

(三) 游离 HBF₄ 的测定

铅锡合金镀液中 HBF₄ 的测定如表 16.4-10 所示。

表 16.4-10 铅锡合金镀液中 HBF₄ 的测定

试剂	1 mol/L NaOH 标准溶液
分析程序	用移液管吸取镀液 2.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 100 mL,用 NaOH 标准溶液滴定至开始生成不消失的浑浊为终点
计算	$\text{HBF}_4(\text{g/L}) = \frac{C \times 0.0879 \times 1000}{2.00}$ <p>式中 C—NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V—耗用 NaOH 标准溶液的毫升数</p>

(四) 游离 H₃BO₃ 的测定

铅锡合金镀液中 H₃BO₃ 的测定如表 16.4-11 所示。

表 16.4-11 铅锡合金镀液中 H₃BO₃ 的测定

试剂	<ul style="list-style-type: none"> ① 酚酞指示剂 ② 5% NaOH 溶液 ③ 0.1 mol/L HCl ④ 0.1 mol/L NaOH 溶液 ⑤ 甘油或甘醇(固体) ⑥ 5% NaOH 溶液
分析程序	<ul style="list-style-type: none"> ① 用移液管吸取镀液 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL,酚酞指示剂 2 滴,用 5% NaOH 溶液调至溶液呈现不消失的红色为止,然后将溶液和沉淀一起移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀 ② 用干滤纸过滤,滤液盛于干燥烧杯内,用移液管吸取此溶液 50 mL(实为原液 1 mL)置于 250 mL 锥形瓶中,加酚酞指示剂 3 滴,用 HCl 标准溶液滴定至无色(不记录耗用量) ③ 再加甘油 20 mL 或甘醇 5 g,摇动 1 min~2 min,用 NaOH 标准溶液滴定至粉红色为终点
计算	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{g/L}) = \frac{CV \times 0.06184 \times 1000}{1.00}$ <p>式中 C—NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V—耗用 NaOH 标准溶液的毫升数</p>

四、锡镍合金镀液分析

分析成分: SnCl_2 、Ni。

(一) SnCl_2 的测定

锡镍合金镀液中 SnCl_2 的测定如表 16.4-12 所示。

表 16.4-12 锡镍合金镀液中 SnCl_2 的测定

试剂	① $\text{HCl}(d=1.19)$ ② 淀粉指示剂 ③ 0.1 mol/L I_2 标准溶液
分析程序	用移液管吸取镀液 5.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加水至 150 mL ,加 HCl 溶液 15 mL 及淀粉指示剂 5 mL ,以 I_2 标准溶液滴定至呈现不消失的蓝色为终点
计算	$\text{SnCl}_2(\text{g/L}) = \frac{CV \times 112.8}{5.00}$ <p>式中 C—I_2 标准溶液的物质的量浓度 V 所耗 I_2 标准溶液的毫升数</p>

(二) Ni 的测定

锡镍合金镀液中 Ni 的测定如表 16.4-13 所示。

表 16.4-13 锡镍合金镀液中 Ni 的测定

试剂	① $6\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 溶液 ② 30% 酒石酸溶液 ③ 氨水($d=0.90$) ④ 紫脲胺混合指示剂 ⑤ 0.05 mol/L EDTA 标准溶液
分析程序	① 用移液管吸取镀液 10.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。吸稀释液 10 mL (相当于原液 1 mL),置于 300 mL 锥形瓶中,加 H_2O_2 溶液数滴,加热煮沸,冷却 ② 加入酒石酸 5 mL 及水 150 mL ,滴加氨水至溶液显蓝色再过量 5 mL ,加混合指示剂少许(约 0.5 g),溶液显绿色,以 EDTA 标准溶液滴定至紫色为终点

续 表

计算	$Ni(g/L) = \frac{CV \times 58.69}{10.00}$
	式中 C—EDTA 标准溶液的物质的量浓度 V—所耗 EDTA 标准溶液的毫升数

第五节 氧化、磷化溶液分析

一、钢铁氧化溶液分析

分析成分：NaOH、Na₂CO₃、NaNO₂。

(一) NaOH、Na₂CO₃ 的测定

钢铁氧化溶液中 NaOH、Na₂CO₃ 的测定如表 16.5-1 所示。

表 16.5-1 钢铁氧化溶液中 NaOH、Na₂CO₃ 的测定

试剂	① 0.1 mol/L HCl 标准溶液 ② 酚酞指示剂 ③ 甲基橙指示剂
分析程序	① 移液管吸取试液 10.00 mL 置于 500 mL 容量瓶中,加水到刻度,摇匀。此溶液为 A ② 用移液管吸取稀释液 A 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 100 mL 及酚酞指示剂 2 滴,用 HCl 标准溶液滴定至溶液呈红色变为无色为终点。所耗标准溶液为 V ₁ mL。 ③ 用移液管吸取稀释液 A 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 100 mL 及甲基橙指示剂 2 滴,用 HCl 标准溶液滴定由黄色至橙色为终点。所耗标准溶液为 V ₂ mL。
计算	$NaOH(g/L) = \frac{C(V_1 - V_2) \times 10.00}{10.00}$ $Na_2CO_3(g/L) = \frac{CV_2 \times 106.0}{10.00}$ 式中 C—HCl 标准溶液的物质的量浓度 V ₁ 、V ₂ —见分析程序

(二) NaNO₂ 的测定

钢铁氧化溶液中 NaNO₂ 的测定如表 16.5-2 所示。

表 16.5-2 钢铁氧化溶液中 NaNO₂ 的测定

试剂	① H ₂ SO ₄ (1:1) ② 0.02 mol/L KMnO ₄ 标准溶液
分析方法	用移液管吸取 KMnO ₄ 标准溶液 10.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 150 mL, H ₂ SO ₄ 15 mL, 加热至约 70℃, 用表 16.5-1 分析程序中的 A 液进行滴定, 直至红色消失为终点
计算	$\text{NaNO}_2 (\text{g/L}) = \frac{5C \times 69.00 \times 500}{2V}$ <p>式中 C—KMnO₄ 标准溶液的物质的量浓度 V 耗用 A 液的毫升数</p>

二、磷化溶液分析

分析成分: 游离酸度、总酸度、PO₄³⁻、Fe²⁺。

(一) 游离酸度、总酸度的测定

磷化溶液中游离酸度、总酸度的测定如表 16.5-3 所示。

表 16.5-3 磷化溶液中游离酸度、总酸度的测定

定义	游离酸度和总酸度的计算, 一般用“点”来表示。滴定 10 mL 磷化液至溴酚蓝与酚酞的终点时, 所耗用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液的毫升数, 分别为游离酸度与总酸度的“点”数
试剂	① 溴酚蓝指示剂 ② 酚酞指示剂 ③ 0.1 mol/L NaOH 标准溶液
分析程序	① 用移液管吸取磷化液 1.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL, 加 2~4 滴酚酞, 用 NaOH 标准溶液滴定至溶液变为淡红色为终点。所耗标准溶液为 V ₁ mL。 ② 用移液管吸取磷化液 1.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL, 加 2~3 滴溴酚蓝, 用 NaOH 标准溶液滴定至溶液由黄绿至蓝紫色为终点。所耗标准溶液为 V ₂ mL。

续表

计算	$\text{总酸度(点)} = \frac{CV_1}{0.100} \times 10.00$ $\text{游离酸度(点)} = \frac{CV_2}{0.100} \times 10.00$ <p>式中 C—NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V_1, V_2—见分析程序</p>
----	--

(二) PO_4^{3-} 的测定

磷化溶液中 PO_4^{3-} 的测定如表 16.5-4 所示。

表 16.5-4 磷化溶液中 PO_4^{3-} 的测定

试剂	<p>① 氨水($d=0.89$), (3 : 97) ② 50%柠檬酸铵溶液(如有浑浊需过滤) ③ 镁盐混合液: 称取 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 55 g 及 NH_4Cl 140 g 溶于水中, 加氨水 350 mL, 加水稀释至 1 L ④ HCl(1 : 4) ⑤ 缓冲溶液($\text{pH}=10$) ⑥ 铬黑 T 指示剂 ⑦ 0.05 mol/L EDTA 标准溶液 ⑧ 0.05 mol/L MgSO_4 标准溶液</p> <p>标定: 用移液管吸取试液 25 mL, 加水 25 mL, 缓冲溶液 10 mL 及铬黑 T 指示剂数滴, 以 0.05 mol/L EDTA 溶液滴定至蓝色为终点。 MgSO_4 的物质的量浓度(C_3)计算如下:</p> $C_3 = \frac{C_1 V_1}{25}$ <p>式中 C_1—EDTA 标准溶液的物质的量浓度 V_1—所耗用 EDTA 标准溶液的毫升数</p>
分析方法	<p>① 用移液管吸取试液 2.00 mL(含 PO_4^{3-} 0.1 g 左右, 可视 PO_4^{3-} 含量多少而增减)于 250 mL 烧杯中, 加水 100 mL 及柠檬酸铵 10 mL, 在不断搅拌下, 缓缓加入镁盐混合液 10 mL, 继续搅拌至沉淀开始析出, 加入氨水 30 mL, 放置过夜</p> <p>② 将沉淀用中密滤纸过滤, 以 3 : 97 的氨水洗涤 5~6 次, 沉淀及滤纸移入原烧杯中加 HCl 10 mL, 水 50 mL。加热使沉淀溶解, 滴定管加入 EDTA 标准溶液 40 mL, 冷却, 滴加氨水至微碱性($\text{pH}=10$ 左右), 加入缓冲溶液 10 mL 及铬黑 T 指示剂少许, 用 MgSO_4 标准溶液滴定至由蓝转红色为终点</p>

续表

计算	$\text{PO}_4^{3-} (\text{g/L}) = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 95}{2.00}$
	式中 C_1 —EDTA 标准溶液的物质的量浓度 V_1 —所耗用 EDTA 标准溶液的毫升数 C_2 — MgSO_4 标准溶液的物质的量浓度 V_2 —所耗用 MgSO_4 标准溶液的毫升数

(三) Fe^{2+} 的测定

磷化溶液中 Fe^{2+} 的测定如表 16.5-5 所示。

表 16.5-5 磷化溶液中 Fe^{2+} 的测定

试剂	① H_2SO_4 (1:1) ② 0.02 mol/L KMnO_4 标准溶液
分析程序	用移液管吸取试液 10.00 mL 置于 250 mL 的锥形瓶中,加水 100 mL、 H_2SO_4 10 mL,以 KMnO_4 标准溶液滴定至微红色,30 s 不退为终点
计算	$\text{Fe}^{2+} (\text{g/L}) = \frac{5CV \times 55.85}{10.00}$ 式中 C — KMnO_4 标准溶液的物质的量浓度 V —所耗用 EDTA 标准溶液的毫升数

(四) NaNO_2 的测定

磷化溶液中 NaNO_2 的测定如表 16.5-6 所示。

表 16.5-6 磷化溶液中 NaNO_2 的测定

试剂	① 20% H_2SO_4 ② 0.02 mol/L KMnO_4 标准溶液
分析程序	用移液管吸取 KMnO_4 标准溶液 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 100 mL,加 H_2SO_4 溶液 10 mL,加热到 40℃ 左右,加热的时间不能太长 将磷化溶液置于滴定管中,趁热缓慢地滴定至红色消失为终点。为检查滴定终点是否正确,在滴定完毕后,滴加 KMnO_4 溶液于试液中,试液呈红色且 0.5 min 不退为正确,否则过早消退证明已经过量

续表

分析程序	用移液管吸取试液 5.00 mL, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 100 mL, 酚酞 3~5 滴, 用 NaOH 标准溶液滴定至淡红色为终点, 所耗 NaOH 标准溶液 V_2 mL.
计算	$\text{Al}^{3+} (\text{g/L}) = \frac{C(V_2 - V_1) \times 98.08 \times 0.1834}{2 \times 5.00}$ <p>式中 C—NaOH 标准溶液的物质的量浓度 V_2—5 mL 试液中滴定游离 H_2SO_4 所耗 NaOH 标准溶液的毫升数</p>

(三) Cl^- 的测定

铝及铝合金硫酸阳极氧化溶液中 Cl^- 的测定如表 16.5-9 所示。

表 16.5-9 铝及铝合金硫酸阳极氧化溶液中 Cl^- 的测定

试剂	<ul style="list-style-type: none"> ① 30% NaOH ② NaHCO_3 (固体) ③ 饱和 K_2CrO_4 溶液 ④ 0.1 mol/L AgNO_3 标准溶液
分析程序	用移液管取试液 100.00 mL, 置于 400 mL 烧杯中, 用 NaOH 溶液中和至 $\text{pH} \approx 5 \sim 6$, 继用 NaHCO_3 中和至 $\text{pH} = 7$ 左右, 过量 2 mL, 搅匀, 加 K_2CrO_4 溶液 4 滴, 以 AgNO_3 标准溶液滴定至生成白色沉淀略带淡红色为终点
计算	$\text{Cl} (\text{g/L}) = \frac{CV \times 35.46}{100.00}$ <p>式中 C—AgNO_3 标准溶液的物质的量浓度 V—所耗用 AgNO_3 标准溶液的毫升数</p>

第六节 化学镀溶液分析

一、化学镀铜溶液分析

分析成分: CuSO_4 、酒石酸钠、甲醛、NaOH、 NiCl_2 。

(一) CuSO_4 的测定

化学镀铜溶液中 CuSO_4 的测定如表 16.6-1 所示。

表 16.6-1 化学镀铜溶液中 CuSO_4 的测定

试剂	① H_2SO_4 (1:1) ② NH_4HF_2 (固体) ③ 20% KI 溶液 ④ 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 ⑤ 淀粉指示剂 ⑥ 10% NH_4CNS 溶液
分析程序	用移液管吸取溶液 5.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL,加 H_2SO_4 4 mL~6 mL,使溶液呈微酸性,加 NH_4HF_2 2 g~3 g,加 KI 10 mL,立即以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至淡黄色,加淀粉 5 mL,滴至蓝色将近消失,加 NH_4CNS 10 mL,再滴定至蓝色消失为终点
计算	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 249.7}{5.00}$ 式中 C— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的物质的量浓度 V—所耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的毫升数

(二) 酒石酸钾的测定

化学镀铜溶液中酒石酸钾的测定如表 16.6-2 所示。

表 16.6-2 化学镀铜溶液中酒石酸钾的测定

试剂	① 20% H_2SO_4 ② 0.1 mol/L KMnO_4 标准溶液
分析程序	用移液管吸取溶液 1.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL, H_2SO_4 15 mL,加热至 70°C ,用 KMnO_4 标准溶液滴定至淡红色,30 s 不退为终点(滴定时溶液温度必须保持 70°C 左右)
计算	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{g/L}) = VT \times 1000$ 式中 V—耗用 KMnO_4 标准溶液的毫升数 T— KMnO_4 标准溶液对酒石酸钾(钠)的滴定度 注:准确称取一定量的酒石酸钾(钠)(分析纯),按上法同样操作,以求出 KMnO_4 对酒石酸的滴定度

(三) 甲醛的测定

化学镀铜溶液中甲醛的测定如表 16.6-3 所示。

表 16.6-3 化学镀铜溶液中甲醛的测定

试剂	① 混合试剂: 1 份 0.1% 百里酚蓝试剂、3 份 0.1% 酚酞试剂 ② 0.1 mol/L HCl 标准溶液 ③ 2 mol/L Na ₂ SO ₃ 标准溶液
分析方法	① 用移液管吸取溶液 5.00 mL, 置于 250 mL 烧杯中, 加水 5 mL 及混合试剂 1 mL, 用 HCl 调至紫色转为蓝绿色 ② 取 Na ₂ SO ₃ 溶液 20 mL, 加混合试剂 1 mL, 用 HCl 滴定至紫色消失呈黄绿色(要注意观察), 将以上二液混合, 生成 NaOH, 再以 HCl 标准溶液滴定至蓝绿色为终点
计算	$\text{HCHO}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 30.03}{5.00}$ <p>式中 C—HCl 标准溶液的物质的量浓度 V—所耗 HCl 标准溶液的毫升数</p>

(四) NaOH 的测定

化学镀铜溶液中 NaOH 的测定如表 16.6-4 所示。

表 16.6-4 化学镀铜溶液中 NaOH 的测定

试剂	① 10% BaCl ₂ 溶液 ② 0.1 mol/L HCl 标准溶液 ③ 酚酞指示剂
分析程序	用移液管吸取试液 5.00 mL, 置于 250 mL 容量瓶中, 加水 50 mL, 加 BaCl ₂ 20 mL, 加水稀释至刻度, 摇匀, 过滤, 用移液管吸此滤液 50.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL 及酚酞数滴, 用 HCl 标准溶液滴定至红色消失为终点
计算	$\text{NaOH}(\text{g/L}) = \frac{CV \times 40.00}{5.00}$ <p>式中 C—HCl 标准溶液的物质的量浓度 V 所耗 HCl 标准溶液的毫升数</p>

续表

计 算	$\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{g/L}) = \frac{(2C_1V_1 - C_2V_2) \times 106.0}{2 \times 2.00}$
	式中 C_1 — I_2 标准溶液的物质的量浓度 V_1 —所耗 I_2 标准溶液的毫升数 C_2 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的物质的量浓度 V_2 —所耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的毫升数

(三) HPO_3^{2-} 的测定

化学镀镍溶液中 HPO_3^{2-} 的测定如表 16.6-7 所示。

表 16.6-7 化学镀镍溶液中 HPO_3^{2-} 的测定

试 剂	① 5% NaHCO_3 ② 98% 醋酸 ③ 淀粉指示剂 ④ 0.1 mol/L I_2 标准溶液 ⑤ 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液
分析程序	用移液管吸取镀液 5.00 mL, 置于 250 mL 碘量瓶中, 加入 NaHCO_3 溶液 25 mL, 准确加入 I_2 溶液 25 mL, 迅速盖上瓶塞, 摇匀, 放置暗处 1 h, 打开瓶塞, 用醋酸调至微酸性, 过量 1 mL~2 mL, 摇匀, 使 CO_2 逸出, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淡黄色, 加淀粉 3 mL, 继续滴定至蓝色消失为终点
计 算	$\text{Na}_2\text{HPO}_3 (\text{g/L}) = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 126.0}{2 \times 5.00}$ 式中 C_1 — I_2 标准溶液的物质的量浓度 V_1 —所耗 I_2 标准溶液的毫升数 C_2 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的物质的量浓度 V_2 —所耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的毫升数

第七节 标准溶液的配制与标定

一、 H_2SO_4 标准溶液

H_2SO_4 标准溶液的配制与标定如表 16.7-1 所示。

表 16.7-1 H₂SO₄ 标准溶液的配制与标定

配 制	配制 0.5 mol/L 标准时,量取分析纯 H ₂ SO ₄ ($d=1.84$) 14 mL,慢慢倾入 500 mL 水中,冷却后稀释至 1 L.
标 定	<p>以 Na₂CO₃ 标定:称取在 120℃ 干燥过的分析纯 Na₂CO₃ 1.5 g(四位有效数字),置于 250 mL 烧杯中,加水 120 mL,搅拌使其溶解。加入甲基橙指示剂 3~4 滴,用配制好的 H₂SO₄ 滴定至红色为终点</p> $H_2SO_4 \text{ 物质的量浓度: } C = \frac{G}{V \times 0.053}$ <p>式中 V—耗用 H₂SO₄ 标准溶液的毫升数 G—Na₂CO₃ 的重量(g)</p>

二、HCl 标准溶液

HCl 标准溶液的配制与标定如表 16.7-2 所示。

表 16.7-2 HCl 标准溶液的配制与标定

配 制	<p>配制 1 mol/L 标准时,量取分析纯 HCl ($d=1.19$) 90 mL,以水稀释至 1 L.</p> <p>配制 0.1 mol/L HCl 时,量取分析纯 HCl ($d=1.19$) 9 mL,以水稀释至 1 L.</p>
标 定	按标定 H ₂ SO ₄ 溶液同样的方法进行标定,计算公式相同

三、NaOH 标准溶液

NaOH 标准溶液的配制与标定如表 16.7-3 所示。

表 16.7-3 NaOH 标准溶液的配制与标定

配 制	<p>配制 1 mol/L 标准时,称取 NaOH 45 g,以冷开水溶解于硬质烧瓶中,待溶液澄清并冷却后,以冷开水稀释至 1 L.</p> <p>配制 0.5 mol/L 标准时,称取 NaOH 22.5 g 溶于水,稀释至 1 L.</p> <p>配制 0.1 mol/L 标准时,称取 NaOH 4.5 g 溶于水,稀释至 1 L.</p>
-----	---

续表

<p>标定</p>	<p>称取在 120℃ 干燥过的分析纯苯二甲酸氢钾 (KHC₈H₄O₄) 4 g (四位有效数字) 于 250 mL 烧杯中, 加水 100 mL, 温热使其溶解, 加入酚酞指示剂 2 滴, 用配制好的 NaOH 溶液滴定至淡红色为终点</p> $\text{NaOH 物质的量浓度: } C = \frac{G}{V \times 0.2041}$ <p>式中 V 耗用 NaOH 标准溶液的毫升数 G—苯二甲酸氢钾的重量(g)</p>
-----------	--

四、KMnO₄ 标准溶液

KMnO₄ 标准溶液的配制与标定如表 16.7-4 所示。

表 16.7-4 KMnO₄ 标准溶液的配制与标定

<p>配制</p>	<p>配制 0.1 mol/L 标准溶液时, 称取分析纯 KMnO₄ 3.3 g 溶于 1 L 水中, 徐徐加热使溶解完全, 再热至恰为沸点, 用小火维持此温度 0.5 h, 放置冷却或过夜。用上铺石棉层的砂芯漏斗过滤, 不应和橡皮或其他有机物接触, 储于棕色玻璃瓶中, 置于暗处</p> <p>配制 0.02 mol/L KMnO₄ 溶液时, 称取分析纯 KMnO₄ 0.66 g 溶于 1 L 水中</p>
<p>标定</p>	<p>称取在 105℃ 干燥过的分析纯草酸钠 0.2 g (四位有效数字) 于 400 mL 烧杯中, 加水 200 mL 及 6 mol/L H₂SO₄ 30 mL, 搅拌使草酸钠溶解。加热至 80℃~90℃, 由滴定管加入 KMnO₄ 标准溶液数滴, 放置片刻至红色消失后, 立即继续以 KMnO₄ 滴定至微红色, 保持 1 min 不消失为终点。在接近终点时滴定速度应减慢, 每一滴颜色退去后再加另一滴。滴定时, 溶液温度不得低于 75℃</p> $\text{KMnO}_4 \text{ 物质的量浓度: } C = \frac{G}{V \times 0.0670}$ <p>式中 V—耗用 KMnO₄ 标准溶液的毫升数 G—草酸钠的重量(g)</p>

五、K₂Cr₂O₇ 标准溶液

K₂Cr₂O₇ 标准溶液的配制如表 16.7-5 所示。

表 16.7-5 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的配制

配 制	配制 0.02 mol/L 标准溶液时,取分析纯 $K_2Cr_2O_7$ 于 150℃ 干燥 1 h, 在干燥器内冷却,准确称取 0.9807 g 溶于水,稀释至 1 L。 配制 0.05 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液时,称取 $K_2Cr_2O_7$ 2.4518 g 溶于 1 L 水中
标 定	不需标定

六、 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 标准溶液

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 标准溶液的配制与标定如表 16.7-6 所示。

表 16.7-6 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 标准溶液的配制与标定

配 制	配制 0.1 mol/L 标准溶液时,称取 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 40 g,溶于冷的 95% H_2SO_4 500 mL 中,溶解完毕后,如有浑浊应过滤。以 95% H_2SO_4 稀释至 1 L。 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 在空气中还原力逐渐降低,应于使用前标定
标 定	用移液管吸取标准 0.1 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液 25 mL 于 500 mL 锥形瓶中,加水 175 mL 及浓 H_2SO_4 10 mL,冷却。加入苯基代邻氨基苯甲酸指示剂 8 滴,溶液呈紫红色,以配制好的 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 溶液滴定至紫红色转绿色为终点 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 物质的量浓度: $C = \frac{25 \times 0.1000}{V}$ 式中 V —耗用 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 标准溶液的毫升数

七、 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液

$Na_2S_2O_3$ 标准溶液的配制与标定如表 16.7-7 所示。

表 16.7-7 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的配制与标定

配 制	配制 0.1 mol/L 标准溶液时,称取 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 25 g,溶于水中,加入 N_2CO_3 0.1 g,稀释至 1 L。
-----	--

续表

标 定	<p>称取纯 Cu 0.2 g(四位有效数字)于 300 mL 锥形瓶中,加入 1:1 HNO₃ 10 mL,使之溶解,加浓 H₂SO₄ 5 mL,加热至冒 SO₃ 白烟,冷却。缓缓加水 50 mL,摇动使盐类溶解,滴加氨水至溶液开始呈深蓝色,再滴加冰醋酸至深蓝色退去,过量 1 mL,冷却。加入 20% KI 15 mL,立即用配好的 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定至淡黄色,加入淀粉指示剂 5 mL,滴定至蓝色将近消失,加入 10% NH₄CNS 10 mL,再滴定至蓝色突然消失为终点</p> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 物质的量浓度, } C = \frac{G}{V \times 0.06354}$ <p>式中 V—耗用 Na₂S₂O₃ 标准溶液的毫升数 G—纯 Cu 的重量(g)</p>
-----	---

八、I₂ 标准溶液

I₂ 标准溶液的配制与标定如表 16.7-8 所示。

表 16.7-8 I₂ 标准溶液的配制与标定

配 制	<p>配制 0.1 mol/L 标准溶液时,称取分析纯 I₂ 40 g,溶于少量水中,待溶解完全后稀释至 1 L。储于棕色瓶中,置于暗处</p>
标 定	<p>用移液管吸取已标定好的 0.1 mol/L Na₂S₂O₃ 标准溶液 25 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加水 100 mL,以配制好的 I₂ 溶液滴定至淡黄色时,加淀粉指示剂 5 mL,再滴定至蓝色为终点</p> $\text{I}_2 \text{ 物质的量浓度, } C = \frac{25 \times 0.1000}{V}$ <p>式中 V—耗用 I₂ 标准溶液的毫升数</p>

九、AgNO₃ 标准溶液

AgNO₃ 标准溶液的配制与标定如表 16.7-9 所示。

表 16.7-9 AgNO₃ 标准溶液的配制与标定

配 制	<p>配制 0.1 mol/L 标准溶液时,取分析纯 AgNO₃ 于 120℃ 干燥 2 h,在干燥器内冷却,准确称取 17.000 g,溶解于水,在容量瓶中稀释至 1 000 mL,储于棕色瓶中</p>
-----	---

表 16.8 - 1 指示剂及缓冲溶液的配制

序号	名称	指示范围(pH)	配制方法
1	甲基橙	2.9~4.6	0.1 g 甲基橙溶解于 100 mL 热水中。如有不溶物应过滤
2	甲基红	4.2~6.3	0.1 g 甲基红溶于 60 mL 乙醇中, 溶解后加水稀释至 100 mL.
3	酚酞	8.3~10.0	1 g 酚酞溶解于 80 mL 乙醇中, 溶解后加水稀释至 100 mL.
4	麝香草酚酞	9.3~10.5	0.1 g 麝香草酚酞溶解于 100 mL 乙醇中
5	二苯胺磺酸钠		0.2 g 二苯胺磺酸钠溶于 100 mL 水中
6	苯基代邻氨基苯甲酸		0.27 g 苯基代邻氨基苯甲酸溶于 5 mL 5% Na_2CO_3 溶液中, 以水稀释至 250 mL
7	铬黑 T		0.5 g 铬黑 T 溶解于 100 mL 温热的三乙醇胺中
8	紫脲酸铵		0.2 g 紫脲酸铵与 NaCl 100 mL 研磨混合均匀
9	PAN		0.2 g PAN 指示剂[1-(2-吡啶基偶氮)-2-萘酚]溶于 100 mL 乙醇溶液中
10	溴甲酚绿	3.6~5.2	0.1 g 溴甲酚绿溶解于物质的量浓度为 0.05 mol/L 体积为 2.88 mL 的 NaOH 中, 加水稀释至 250 mL
11	溴酚蓝		0.1 g 溴酚蓝溶解于 3 mL 0.05 mol/L 的溶液中, 以水稀释至 250 mL
12	铁铵钒		2 g 硫酸高铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100 mL 水中, 滴加刚煮沸过的浓 HNO_3 , 直至棕色退去
14	淀粉		取可溶性淀粉 1 g, 以少量水调成浆, 倾于 100 mL 沸水中, 搅匀, 煮沸, 冷却, 加入氯仿 (CHCl_3) 数滴
15	缓冲溶液	10	将 54 g NH_4Cl 溶于水中, 加入 350 mL 浓 NH_4OH , 用水稀释至 1 L

第十七章 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 17.1-1 所示。

表 17.1-1 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 10 mg/L~20 mg/L 时可引起癌症。浓度为 0.01 mg/L 可使鱼类致死。含锌废水不宜灌溉农田

续表

序号	电镀工艺	产生的有害物	对环境的影响及危害性
1	镀铬	废水中含铬化合物	铬进入人体后,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。铬浓度为0.1 mg/L时对水体的自净作用有害。浓度0.2 mg/L~1.1 mg/L可使鱼类死亡
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0.01 mg/L就能使水生物死亡
6	镀锌	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、胃癌和鼻咽癌 镍化合物为0.07 mg/L~0.1 mg/L时对水生物有毒害作用,镍浓度0.8 mg/L时,对某些鱼类有致死作用。镍浓度1 mg/L时可使燕麦出现枯黄,15.9 mg/L~29.4 mg/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0.1 mg/L~0.2 mg/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0.5 mg/L时,有色和臭味
8	镀铅、镀锡合金	废水中含铅化合物	如摄取铅量每日超过0.3 mg~1.0 mg,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0.1 mg/L~0.3 mg/L,铅浓度为0.1 mg/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	氟化物电镀(镀锌、镀铜、镀铬、镀银、镀金、镀铜基合金等)	废水中含氟化合物	氟化物是剧毒物,一般人只要一次误用0.1 mg/L左右的氟化物或氟化钾就会死亡 含氟废水有很大毒性,当水中氟含量达0.3 mg/L~0.5 mg/L时便可使鱼类致死。氟对其他水生物也具有毒性
		含氟蒸气	吸入氟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 17.1-2 是前期废水的主要污染物组分。

表 17.1-2 前期处理废水的主要组分(mg/L)

pH	2~3	Zn	5~10
Fe	40~100	表面活性剂、油分等	少量
Cu	~50	CO ₂	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 17.1-3 所示。

表 17.1-3 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 滚镀	20~50 200~400
	氨三乙酸镀锌 吊镀 滚镀	10~40 150~200
	锌酸盐镀锌	5~20
镉	氨三乙酸镀镉 吊镀 滚镀	10~30 100~200
	氰化镀镉 吊镀 滚镀	10~20 100~200

续 表

镀种	镀液名称	废水中金属离子(mg/L)
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	氰化镀铜锡合金	Cu 10~40 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 17.1 - 4 是几种电镀废液的主要组分。

表 17.1-4 几种电镀废液的组分(g/L)

废液种类	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Zn ³⁺	Ni ²⁺	CN
镀铬废液	90~120	3~20	1~5	2~20	<3	<3	
氰化镀铜废液			60~70				80~90
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

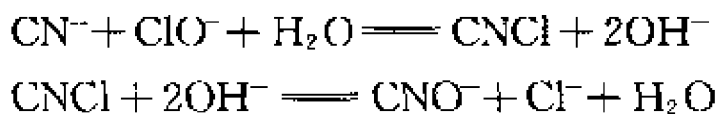
一、含氰废水处理

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 100 mg/L 时,pH 最好控制在 12~13。反应时间一般为 20 min~30 min。

(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 $15^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 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 3 mg/L~5 mg/L。

(5) 搅拌 搅拌溶液有利于彻底破氰。

3. 工艺流程

图 17.2-1 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($10 \text{ m}^3/\text{d} \sim 20 \text{ m}^3/\text{d}$),废水浓度变化较大的情况。

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 17.2-1 给出了设计投药量。

表 17.2-1 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 17.2-2 是连续式完全氧化工艺流程图。

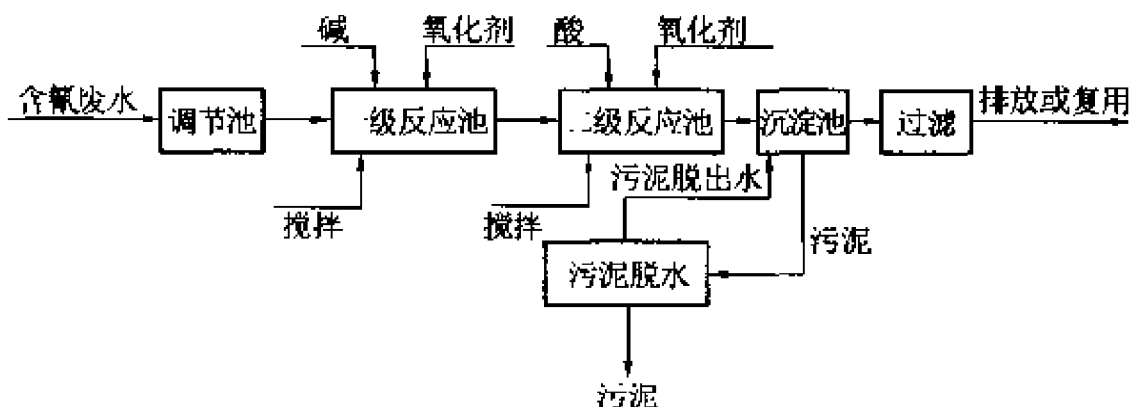


图 17.2-2 连续式完全氧化处理工艺流程

二、含铬废水处理

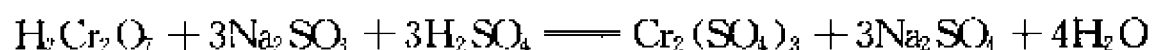
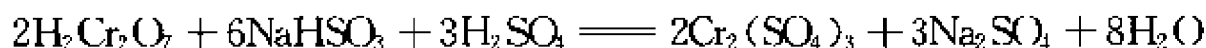
含铬废水中以六价铬离子的毒性最强,三价铬次之,二价铬和铬本身毒性很小或无毒。处理含铬废水的方法主要有化学还原法、电解法、离子交换法、钡盐沉淀法等。

(一) 化学还原法

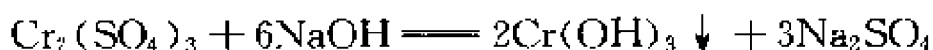
含铬废水中的铬主要以六价形式存在。六价铬离子水溶性好,无论在酸性或碱性溶液中都不能形成沉淀。化学还原法的基本原理是在酸性条件下,使用还原剂将溶液中的六价铬还原成三价铬,然后调整溶液的 pH,在碱液条件生成三价铬沉淀,达到除铬的目的。常用的还原剂有亚硫酸盐、硫酸亚铁、二氧化硫、水合肼、硫代硫酸盐和铁屑等。

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 100 mg/L~1 000 mg/L。
- (2) 用酸调整废水 pH 为 2.5~3,如果 CrO_3 浓度 >0.5 g/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 17.2-2 所示。

表 17.2-2 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
$\text{Cr}^{6+} : \text{NaHSO}_3$	1 : 3	1 : 4~5
$\text{Cr}^{6+} : \text{Na}_2\text{SO}_3$	1 : 3.6	1 : 4~5
$\text{Cr}^{6+} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1 : 2.74	1 : 3.5~4

- (4) 还原反应时间为 20 min~30 min。
- (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 15 min~20 min。
- (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 17.2-3 所示。

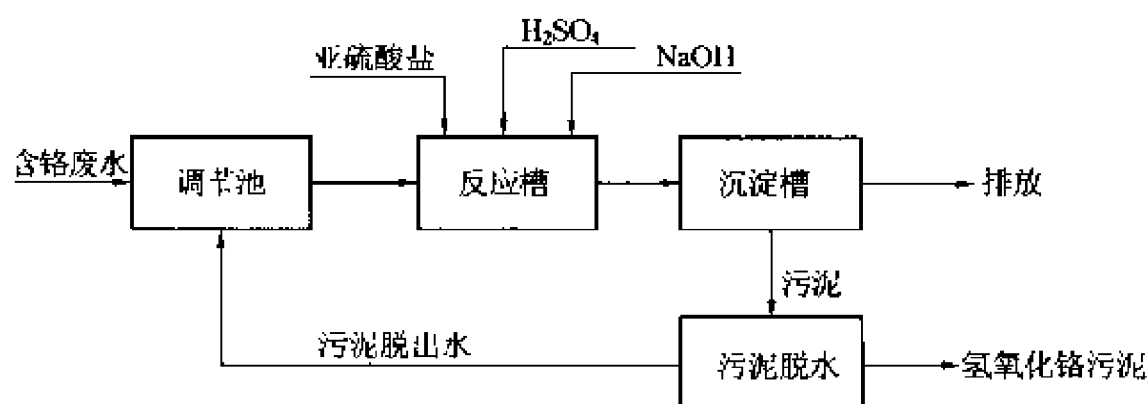
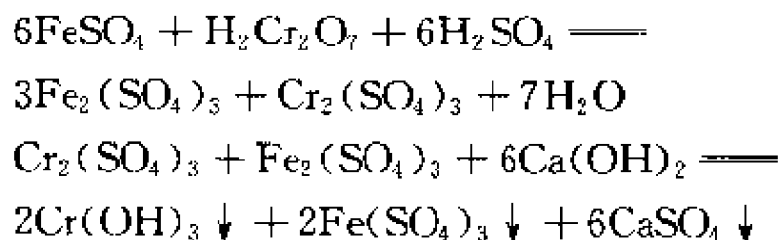


图 17.2-3 含铬废水间歇式处理流程

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 50 mg/L~100 mg/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 17.2-3。

表 17.2-3 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 $\text{pH}=7\sim9$ 。

(5) 中和剂石灰的用量为: $\text{Cr}^{6+}:\text{Ca}(\text{OH})_2=1:8\sim15$ 。

(6) 反应时间不小于 30 min。

(7) 用压缩空气搅拌可使废水与药剂充分混合。

图 17.2-4 是硫酸亚铁法的工艺流程。

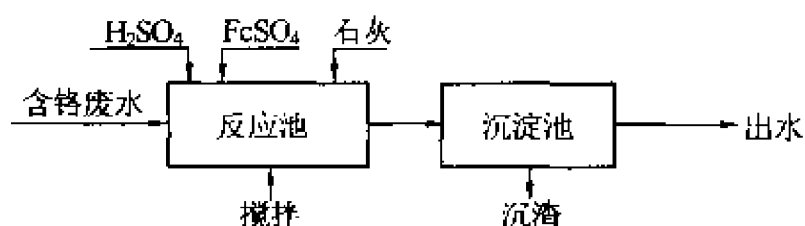
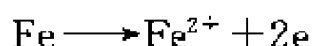


图 17.2-4 硫酸亚铁法的工艺流程

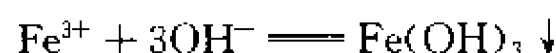
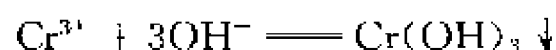
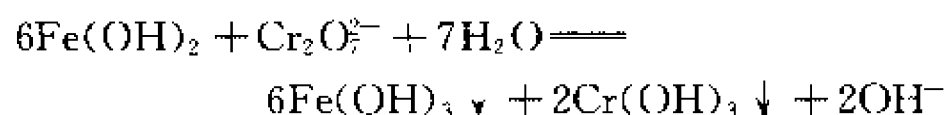
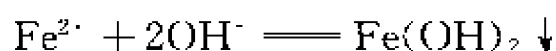
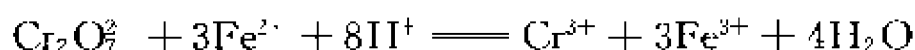
(二) 电解法

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。

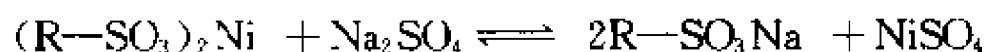
三、镀镍废水处理

镍是贵重金属,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。

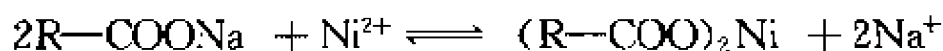
采用强酸阳离子交换树脂时,交换过程为:



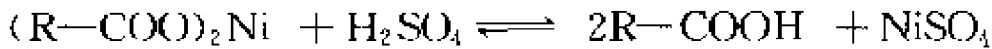
再生液为无水硫酸和除盐水配成 1.1 mol/L~1.4 mol/L 的溶液。



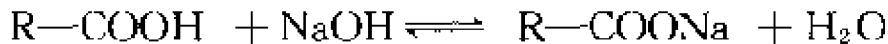
采用弱酸阳离子交换树脂时,交换过程为:



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 mol/L~1.5 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 17.2-5 所示。所处理废水中镍离子含量一般在 50 mg/L~200 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。

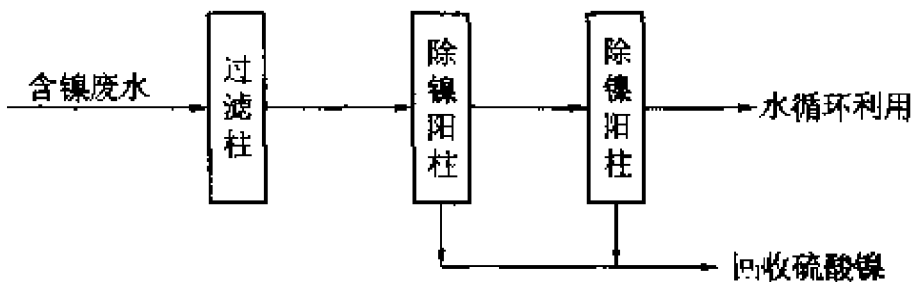


图 17.2-5 双阳柱全饱和离子交换处理镀镍废水工艺流程

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($CaCO_3 \cdot MgCO_3$)、石灰(CaO)、电石渣[含 $Ca(OH)_2$]、炉灰渣[含 CaO 、 MgO]、氢氧化钠、碳酸钠。中和

剂用量见表 17.2-4 和表 17.2-5。实际用量约为理论量的 1.2~1.5 倍。

表 17.2-4 中和 1 kg 酸或盐所需中和剂的理论量(kg)

酸式盐	CaO	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃ ·MgCO ₃
H ₂ SO ₄	0.57	0.755	1.03	0.816	1.08	0.94
H ₂ SO 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(29 mol/L)	0.70	0.93	1.25	1.0	1.33	
H ₃ PO 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 17.2-5 沉淀 1 kg 重金属所需碱中和剂的理论投加量(kg)

重金属	CaO	Ca(OH) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃
Fe ²⁺	1.0	1.34	1.14	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 17.2-6 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。

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 17.2-6 是去除金属离子的最佳 pH 范围。

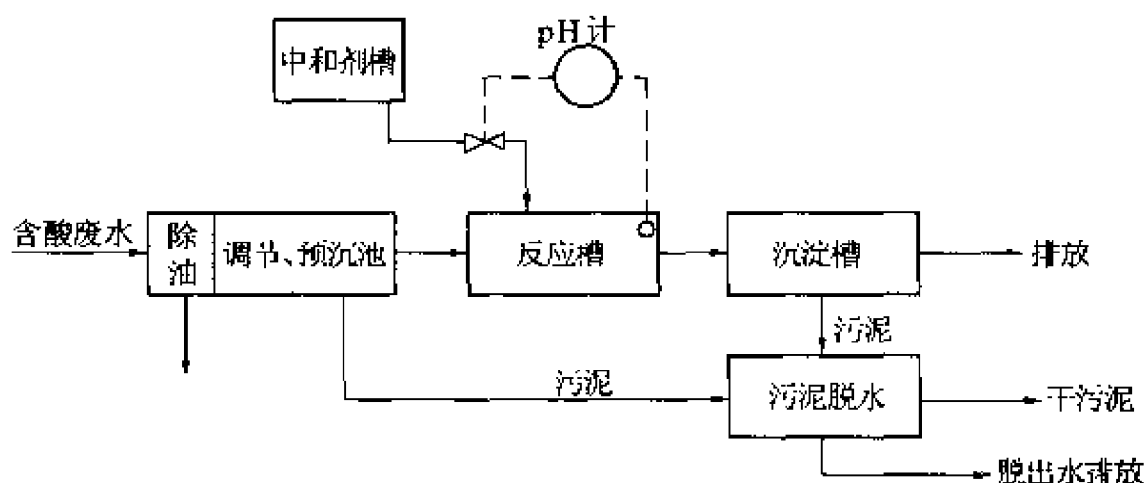


图 17.2-6 含酸废水中和处理流程

表 17.2-6 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	15.0
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 2 g/L,盐酸、硝酸小于 20 g/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

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 17.3-1) 和卧式(W型,图 17.3-2)。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 17.3-2 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 17.3-1 是回收器性能。

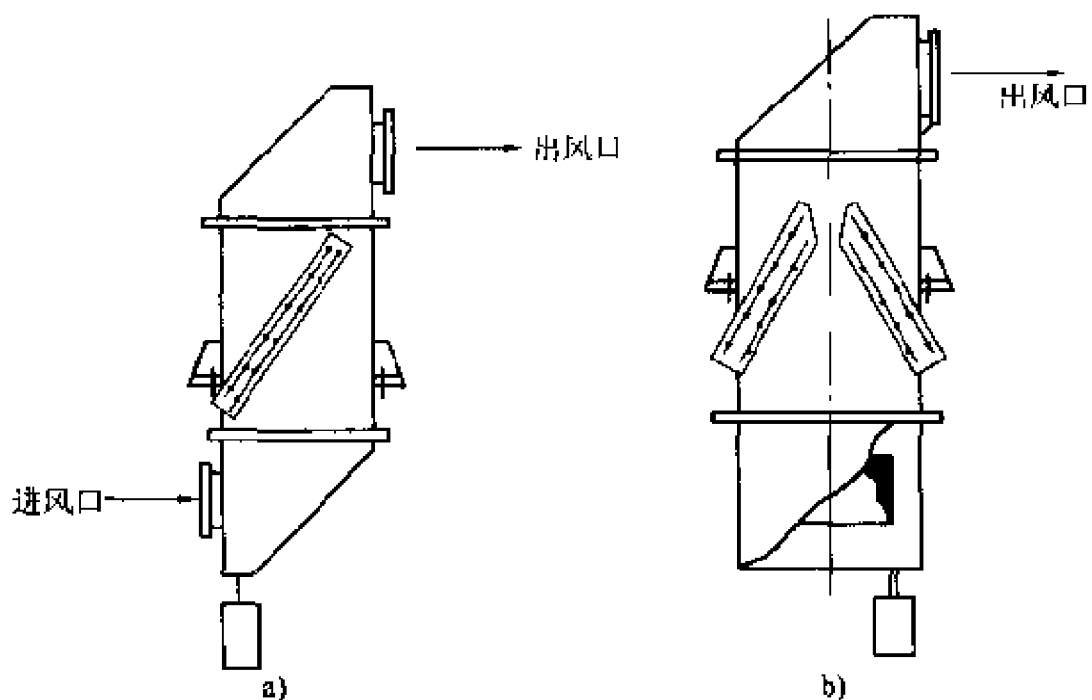


图 17.3-1 立式(L型)网格式铬酸回收器

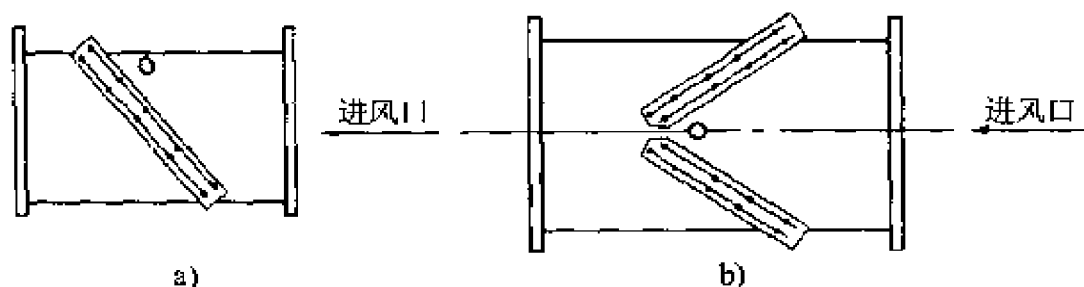


图 17.3-2 卧式(W型)网格式铬酸回收器

表 17.3-1 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/W_4	L_6/W_6	W_8	W_{12}	W_{16}
额定风量(m^3/h)	2 000	3 000	4 000	6 000	8 000	12 000	16 000
使用风量(m^3/h)	1 600~ 2 400	2 400~ 3 600	3 200 ~4 800	4 800 ~7 200	6 400~ 9 600	9 600~ 14 400	12 800~ 19 600

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。

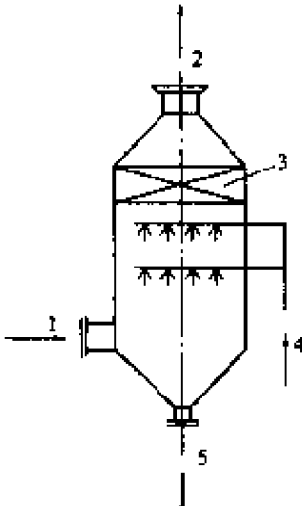
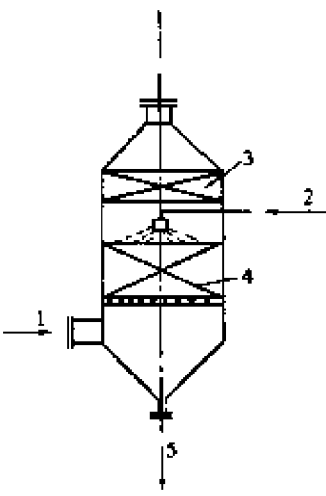
当含有铬酸颗粒的空气进入净化回收器的下箱体和主箱体时,空气流速降低,已经因相互碰撞而变大的液滴在重力作用下从空气中分离出来。当铬酸废气经过网格时,被分散而经过许多狭窄弯曲的通道,提高了互相碰撞的机会而更容易凝聚。在吸附和重力作用下,细小的铬酸雾滴附着在网格表面,不断凝聚变大,从网格上降落下来。分离出来的铬酸沿排液管流入集液箱,净化后的空气经风机排出。

净化回收器安装时,底部必须保持水平,应高出地面 30 cm 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 17.3-2 所示。

表 17.3-2 酸雾净化塔

名称	结构及工作原理	简 图
<p>喷淋塔</p>	<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 $0.5 \text{ m/h} \sim 1.5 \text{ m/h}$,液气比 $0.6 \text{ L/m}^3 \sim 1.0 \text{ L/m}^3$,压力损失 $100 \text{ Pa} \sim 200 \text{ Pa}$</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>
<p>填料塔</p>	<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 $0.5 \text{ m/s} \sim 1.5 \text{ m/s}$,液气比 $1 \text{ L/m}^3 \sim 10 \text{ L/m}^3$,每米填料层的阻力一般为 $400 \text{ Pa} \sim 600 \text{ Pa}$</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>

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 3~4 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 17.3-3 是废气中 NO_x 的主要净化方法。

表 17.3-3 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_3 、 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、风化煤等吸收废气中的 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_2 分子直径的活性炭。活性炭对 NO_2 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_2 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 1 h,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 170 kPa~200 kPa 绝对大气压的蒸汽,烘干 1 d~2 d。

(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) 三氧化二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:



附录 1 镀层的硬度

镀层名称	制 备 工 艺	硬 度(HB)
镀锌层	电镀	36~60
镀镉层	电镀	12~60
镀锡层	电镀	12~20
	热浸	20~25
镀铜层	酸性电镀	60~80
	氰化电镀	120~150
镀镍层	在热溶液中电镀	140~160
	在酸性高的溶液中电镀	300~350
	在光亮镀镍溶液中电镀	500~550
镀银层	电镀	60~140
镀铑层	电镀	600~650
镀金层	电镀	40~100
镀铂层	电镀	600~650
镀铅层	电镀	3~10
镀铬层	电镀	400~1 200(HV)
镀铁层	在热的氯化物溶液中电镀	80~150
	在冷的氯化物溶液中电镀	150~200
	在硫酸溶液中电镀	250~300
锌铜合金	电镀	300~400(HV)
锡镍合金	电镀	>600(HV)
镍铁合金	电镀	550~650(HV)
镍磷	电镀	600~700(HV)
	经 300℃~400℃ 热处理	800~900(HV)
	化学镀	500~750(HV)
	经 300℃~400℃ 热处理	900~1 300(HV)

附录 2 镀层退镀溶液组成与工艺

镀层	基体金属	溶液组成(g/L)	温度(°C)	阳极电流密度(A/dm ²)	备注	
镍	钢铁	乙二胺[(NH ₂ CH ₂) ₂] (mL/L) 100~150 间硝基苯磺酸钠 (C ₆ H ₄ NO ₂ SO ₃ Na) 60~70 硫氰酸钠(NaCNS) 0.1~1	80~100		可以退除铜、镍复合镀层	
		硝酸(HNO ₃ , d=1.42)(L) 1 氯化钠(NaCl)(g) 40	50~60			
		浓硝酸(HNO ₃) 9份(V) 浓盐酸(HCl) 1份(V)	室温			
			浓硝酸(HNO ₃)	室温		零件不得沾水。此法对零件略有腐蚀
			硝酸铵(NH ₄ NO ₃) 180 酒石酸钾钠(KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O) 20 硫氰酸钾(KCNS) 1~2	30~50	10~15	
			硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)(%) 50	室温	2	可以退除铜、镍复合镀层
			铬酐(CrO ₃) 250~300 硼酸(H ₃ BO ₃) 25~30	室温	5~7	
			硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)(mL/L) 800 甘油[C ₃ H ₇ (OH) ₃](mL/L) 8	室温	3~8	
			硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84) 1200 磷酸(H ₃ PO ₄ , d=1.7) 95 柠檬酸(C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O) 15~20	室温	30~50	
			硝酸钠(NaNO ₃) 360	90	10	

续表

镀层	基体金属	溶液组成(g/L)	温度(°C)	阳极电流密度(A/dm ²)	备注
镍	铜及黄铜	硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84) 100~120 司硝基苯磺酸钠 (C ₆ H ₄ NO ₂ SO ₃ Na) 60~70 硫氰酸钠(NaCNS) 0.1~1	80~95		
		硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84) 1000 硝酸(HNO ₃ , d=1.42) 125 硝酸钾(KNO ₃) 125	室温		
		硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84) 2份 硝酸(HNO ₃ , d=1.42) 1份	室温		
		盐酸(HCl, d=1.19)(%) 10	室温	2	
		硫氰酸钠(NaCNS) 100 亚硫酸氢钠(NaHSO ₃) 100	室温	2	
	锌	硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)(%) 100	室温	2	
		碳酸钠(Na ₂ CO ₃)(%) 100	室温	2	适用于退除镍、铬复合镀层
	铝	硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)(%) 100	室温	2	
	塑料	三氯化铁(FeCl ₃) 200~300	40~50		
		盐酸(HCl)(mL/L) 800 双氧水(H ₂ O ₂ , 30%)(mL/L) 50	室温		
铬	钢铁	盐酸(HCl, d=1.19)(L) 1 氧化锑(Sb ₂ O ₃)(g) 20	室温		
		氢氧化钠(NaOH)(%) 10~20	60~70	10~20	也适用于退除镍上的铬层, 阴极材料为镀镍钢板或铁板
	铜、镍及其合金	氢氧化钠(NaOH) 50	室温	3~5	
		盐酸(HCl, d=1.19) 1:1	室温		

续表

镀层	基体金属	溶液组成(g/L)		温度(°C)	阳极电流密度(A/dm ²)	备注
铜及黄铜	锌	硫化钠(Na ₂ S)	120	室温		可以退除铜镍复合镀层;不可退除铜锌合金镀层
		硝酸铵(NH ₄ NO ₃)	80~150	20~60	10~20	适用于多层镀层一次退完,不腐蚀基体金属
铜、镍、铬	钢铁	盐酸(HCl)	100~250	室温		
		硫酸(H ₂ SO ₄)	180~250	室温		
		氢氧化钠(NaOH) 亚硝酸钠(NaNO ₂)	200~300 100~200	100~120		可防止过腐蚀和渗氢,适用于弹性零件、高强度钢零件和质量要求高的零件
		氢氧化钠(NaOH) 氯化钠(NaCl)	150~200 15~30	80~100	1~5	
铜	钢铁、铜、黄铜	盐酸(HCl, d=1.19)(L) 氯化锑(SbCl ₅)(g) 水(mL/L)	1 15 63	室温		不腐蚀基体金属,也可退除锌及铅锡镀层
		硝酸铵(NH ₄ NO ₃)	200~250	室温		
		铬酐(CrO ₃)	150	室温		
	铜	盐酸(HCl, d=1.19)	50~100			
	铝	硝酸(HNO ₃ , d=1.42)(%)	5~10	室温		

续表

镀层	基体金属	溶液组成(g/L)	温度(°C)	阳极电流密度(A/cm ²)	备注
锡	钢铁	氢氧化钠(NaOH) 75~90 间硝基苯磺酸钠 (C ₆ H ₄ NO ₂ SO ₃ Na) 75~90	80~100		
		氢氧化钠(NaOH) 150~160 间硝基苯磺酸钠 (C ₆ H ₄ NO ₂ SO ₃ Na) 70~80 柠檬酸钠(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O) 15	80~100		也适用于黄铜基体锡层的退除
		盐酸(HCl, d=1.19)(%) 1 氧化锡(Sb ₂ O ₃)(g) 12 水(mL) 125	室温		也适用于黄铜基体锡层的退除
		氢氧化钠(NaOH) 500~600 亚硝酸钠(NaNO ₂) 200	沸腾		
		氢氧化钠(NaOH) 150~200 氯化钠(NaCl) 15~30	80~100	1~5	
		氢氧化钠(NaOH) 80~100	80~100	1	
	铜及黄铜	醋酸铅[Pb(CH ₃ COO) ₂] 80 氢氧化钠(NaOH) 135	90~100		
		三氯化铁(FeCl ₃) 75~100 硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O) 130~160 醋酸(CH ₃ COOH, 56%) 315~470	室温		也适用于铜基体锡层的退除
		氢氧化钠(NaOH) 80~100	80~100	1	
	铝	硝酸(HNO ₃) 500~600	室温		
铅	钢铁、铜及黄铜	醋酸(CH ₃ COOH, 96%~98%) (%) 75~85 双氧水(H ₂ O ₂ , 30%)(%) 15~25	室温		
		氢氧化钠(NaOH) 100	60~70	1~3	
	黄铜	盐酸(HCl, d=1.19)(%) 75	80		

续表

镀层	基体金属	溶液组成(g/L)		温度(°C)	阳极电流密度(A/dm ²)	备注
铁	钢铁	盐酸(HCl)	稀			
		硫酸(H ₂ SO ₄)	稀			
银	铜、镍及其合金、钢铁	硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)(mL/L)	950	80		
		硝酸(HNO ₃ , d=1.50)(mL/L)	5			
		铬酐(CrO ₃)	100~150	18~25	5~10	
		硫酸(H ₂ SO ₄)	1~2			
金	铜及其合金	硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)(%)	80	60~70		也可加入少量硝酸以加快去除速度
		盐酸(HCl, d=1.19)(%)	20			
		间硝基苯磺酸钠(C ₆ H ₄ NO ₂ SO ₃ Na)	20	90~98		
	氰化钠(NaCN)	50				
柠檬酸钠(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O)	50					
		硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84)	浓	<38	阳极电压5V	也可添加少量镍盐
		铬酐(CrO ₃)	少量			
	银	盐酸(HCl)(%)	5	室温	0.1~0.3	阴极材料: 铁
铂	镍、银、钢	盐酸(HCl)	1份(V)	室温		
		硫酸(H ₂ SO ₄)	3份(V)			
	铂	硝酸(HNO ₃)	5份(V)	90		
		硫酸(H ₂ SO ₄)	3份(V)			
		水	2份(V)			
钯	铜、黄铜、银	氯化钠(NaCl)	52.5	70	8~9	阴极材料: 不锈钢
		亚硝酸钠(NaNO ₂)	22.5			
		pH	4~5			
	铜	浓硫酸(H ₂ SO ₄)(mL/L)	100	60		
		硝酸钠(NaNO ₃)	250			

续表

镀层	基体金属	溶液组成(g/L)	温度(°C)	阳极电流密度(A/dm ²)	备注
铜锌合金	钢铁	硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84) 5~10 铬酐(CrO ₃) 150~250			
		硫酸(H ₂ SO ₄ , d=1.84) 3份 硝酸(HNO ₃ , d=1.42) 1份	室温		
		过硫酸铵((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈) 75 氨水(NH ₃ OH)(mL/L) 335			
		亚硝酸钠(NaNO ₂) 30~40 pH 5~7		1	
		硝酸铵(NH ₄ NO ₃) 100~150 酒石酸钠(Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O) 40~80 pH 10~11	15~50	5~10	
铜锡合金	钢铁	硝酸(HNO ₃ , d=1.42)(L) 1 氯化钠(NaCl)(g) 40	60~75		严禁带入水分, 温度不能超过75°C, 否则会引起基体金属腐蚀
		三乙醇胺(N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃) 60~70 氢氧化钠(NaOH) 60~75 硝酸钠(NaNO ₃) 15~20	35~50	1.5~2.5	阳极移动 阴极材料: 铁板或不锈钢板
		硝酸钾(KNO ₃) 100~150 pH 7~10	15~50	5~10	阳极移动 阴极材料: 铁板或不锈钢板
铅锡合金	钢铁	氢氧化钠(NaOH) 600~700 亚硝酸钠(NaNO ₂) 150~200 硝酸钠(NaNO ₃) 50~70	140~150		
	铝	硝酸(HNO ₃)(%) 50 水(%) 50	室温		适用于含锡90%的铅锡合金

续表

镀层	基体金属	溶液组成(g/L)	温度(°C)	阳极电流密度(A/dm ²)	备注
镍铁合金	钢铁	浓硝酸(HNO ₃)(mL) 1000 氯化钠(NaCl) 15			零件需干燥不带水
锡镍合金	钢铁	氢氧化钠(NaOH) 10 氰化钠(NaCN) 15	90~100	3.3	
	铜、黄铜	盐酸(HCl)(%) 10		16~32	
锡锌合金	铜、黄铜	氢氧化钠(NaOH) 75~90 间硝基苯磺酸钠 (C ₈ H ₄ NO ₂ SO ₃ Na) 75~90	80~100		
		氢氧化钠(NaOH) 100 氯化钠(NaCl) 20	100		
锌镍合金	钢铁	盐酸(HCl) 300~500	室温		
		硫酸(H ₂ SO ₄) 180~250	室温		
		氢氧化钠(NaOH) 200~300 亚硝酸钠(NaNO ₂) 100~200	100		
	铝	硝酸(HNO ₃) 500	室温		
锌铁合金	钢铁	盐酸(HCl) 1:1	室温		
镍磷合金		浓硝酸(HNO ₃)(mL/L) 1000 氯化钠(NaCl) 20 六次甲基四胺 5		室温	
		氢氧化钠(NaOH) 110 乙二胺[(NH ₂ CH ₂) ₂] 120 间硝基苯磺酸钠 (C ₈ H ₄ NO ₂ SO ₃ Na) 60 十二烷基硫酸钠 0.1~0.3		80	

续表

镀层	基体金属	溶液组成(g/L)	温度(°C)	阳极电流密度(A/dm ²)	备注	
镍磷合金		铬酐(CrO ₃) 250~300 硼酸(H ₃ BO ₃) 25~30	50~80	3~7		
磷化膜	钢铁	硫酸(H ₂ SO ₄) 150~200	室温			
		盐酸(HCl) 150~200	室温			
		化学除油碱液	80~90			
氧化膜	钢铁	硫酸(H ₂ SO ₄) 150~200	室温			
		盐酸(HCl) 150~200	室温			
	铝及其合金	硫酸阳极氧化膜	氢氧化钠(NaOH) 30 碳酸钠(NaCO ₃) 30	40~60		适用于尺寸允差小、表面粗糙度要求高的零件
		草酸阴极氧化膜	磷酸(H ₃ PO ₄ , d=1.7)(mL/L) 35 铬酐(CrO ₃) 20	80~100		
		陶瓷阳极氧化膜	重铬酸钠(Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O) 45~50 磷酸(H ₃ PO ₄ , d=1.7) 40~100	85~90		
			铬酐(CrO ₃) 20 磷酸(H ₃ PO ₄ , d=1.7)(mL/L) 35	90~100		
		硬质阳极氧化膜	铬酐(CrO ₃) 15~25 磷酸(H ₃ PO ₄)(mL/L) 30~40	90~100		

续表

镀层	基体金属	溶液组成(g/L)	温度(°C)	阳极电流密度(A/dm ²)	备注
氧化膜	化学氧化膜	氢氧化钠(NaOH) 260~310	70~80		适用于一般零件
		铬酐(CrO ₃) 150~250	室温		适用于允差小的零件
	阳极氧化膜	铬酐(CrO ₃) 100 硝酸钠(NaNO ₃) 5	室温		适用于从碱性溶液获得的阳极氧化膜
		铬酐(CrO ₃) 180~250	50~沸		适用于从酸性溶液获得的阳极氧化膜
	铜及其合金	盐酸(HCl) 浓	室温		
		硫酸(H ₂ SO ₄)(%) 10	室温		
铬酐(CrO ₃) 30~90 硫酸(H ₂ SO ₄) 15~30		室温			
钝化膜	铜及其合金	盐酸(HCl) 浓	室温		
		硫酸(H ₂ SO ₄)(%) 10%	室温		

主要参考文献

1. 李国英.《表面工程手册》.北京:机械工业出版社,1998
2. 胡传焯.《表面处理技术手册》.北京:北京工业大学出版社,1997
3. 钱苗根.《材料表面技术及其应用手册》.北京:机械工业出版社,1998
4. 曲敬信,汪泓宏.《表面工程手册》.北京:化学工业出版社,1998
5. 表面处理工艺手册编审委员会.《表面处理工艺手册》.上海:上海科学技术出版社,1991
6. 张允诚等.《电镀手册》(第2版).北京:国防工业出版社,1997
7. 李鸿年等.《实用电镀工艺》.北京:国防工业出版社,1990
8. 曾华梁等.《电镀工艺手册》(第2版).北京:机械工业出版社,1997
9. 林春华等.《简明表面处理工手册》.北京:机械工业出版社,1995
10. 许强龄.《现代表面处理新技术》.上海:上海科学技术文献出版社,1994
11. 谭昌瑶,王均石.《实用表面工程技术》.北京:新时代出版社,1998
12. 傅绍燕.《表面处理车间工艺设计手册》.石家庄:河北人民出版社,1981
13. 朱瑞安,郭振常.《脉冲电镀》.北京:电子工业出版社,1986
14. 向国朴.《脉冲电镀的理论与应用》.天津:天津科学技术出版社,1989
15. 伍学高.《塑料电镀技术》.成都:四川科学技术出版社,1983
16. 严钦元,方景礼.《塑料电镀》.重庆:重庆出版社,1987
17. 曾华梁.《塑料电镀》.北京:轻工业出版社,1985
18. 方景礼,惠文华.《刷镀技术》.北京:国防工业出版社,1987
19. 屠振密.《电镀合金原理与工艺》.国防工业出版社,1993
20. 郭鹤桐,张三元.《复合镀层》.天津大学出版社,1991
21. 吴纯素.《化学转化膜》.北京:化学工业出版社,1988
22. 周谟银,方肖露.《金属磷化技术》.北京:中国标准出版社,1999
23. 顾国成,刘邦津.《热浸镀》.北京:化学工业出版社,1988
24. 高荣发.《热喷涂》.北京:化学工业出版社,1992
25. 朱耀华.《电镀废水治理技术综述》.北京:中国环境科学出版社,1992
26. 涂锦葆.《电镀废水治理手册》.北京:机械工业出版社,1989

27. 黄涓澄.《电镀三废处理》. 成都: 四川科学技术出版社, 1983
28. 徐红娣, 李光萃.《常用电镀溶液的分析》(第3版). 北京: 机械工业出版社, 1993