

现代电镀与

表面精饰添加剂

严许
钦良
元钦
编主
著审

科学技术文献出版社

70133
Y11

373932

现代电镀与表面 精饰添加剂

严钦元 编著
许良钦 主审



科学技术文献出版社

373932

(京)新登字130号



现代电镀与表面精饰添加剂

严钦元 编著

科学技术文献出版社出版

(北京复兴路15号 邮政编码100038)

中国科学技术信息研究所重庆分所印刷厂印刷

新华书店重庆发行所发行 各地新华书店经售

*

787×1092毫米 32开本 19.625印张 433千字

1994年3月第1版 1994年3月第1次印刷

印数：1—2500册

科技新书目：306—102

ISBN 7-5023-2128-4/TQ·37

定 价：17.00元

内容简介

本书较全面系统地介绍了电镀与表面涂装前处理常用材料与添加剂的制备、合成及使用方法,电镀添加剂、表面活性剂、油漆前处理剂、柔软剂、扩散剂等新材料的实际应用与配槽后的维护规程。对配方设计、机理、功能及质量检测等进行了详尽的叙述。本书是一本现代电镀与表面精饰材料技术理论与实际生产紧密结合的实用参考书。适于机械、冶金、电子、化工等领域从事电镀与涂装生产的科技人员、管理人员、供销人员、环保人员、技工以及大专院校有关专业师生阅读。

前 言

我国电镀和表面精饰材料的应用开发有了很大的发展，新的品种不断进入市场，特别是表面精饰和电镀添加剂的新品种已开始形成系列，质量逐步提高，使我国表面精饰和电镀添加剂的制备及标准系列化达到或接近了国际先进水平。

对于电镀和表面精饰科技工作者来说，选择材料，特别是应用新的电镀工艺、新的添加剂，是工作上常遇到的问题，因为它直接关系到企业产品的品种和质量以及企业的效益。

近年来，国内外交流较多，商品名称繁杂，无氟电镀、仿金色电镀、枪色电镀、非金属电镀、功能电镀、干法电镀、喷涂、刷镀及表面涂装前处理等工业技术日新月异，对其材料、添加剂的性能、应用、合成制备及各种商品名称的归类与物质的理化性质都较陌生。由于技术封锁保密，本来很简单的组合物，被蒙上了一层神秘的色彩，使人难辨虚实，制造商大发其财。为了便于科研、生产、制造表面处理与电镀材料的科技人员选材，了解电镀材料与添加剂的本来面目及初步合成方法，我们把有关材料和添加剂的合成原理、性能、应用方法、环保要求、商品代号及供应厂家编集出来，供读者参考。

本书共分十一章。考虑到表面精饰和电镀添加剂制造厂和电镀厂两者及其供需的要求，本书尽可能将两者结合起来，使生产的材料、添加剂及其实用生产的产品在外观、机械性能与防饰性能上达到国家标准。也就是说，通过本书的出版，希望能进一步提高涂装材料与电镀添加剂的合成质量，也使

电镀产品加工厂家在产品品种和质量及经济效益上有所提高，有所进步。

本书编写过程中，国内外30多名电镀专家教授提供了近100条修改意见，直接或间接地引用了不少同行的名著名言及实测数据，在此表示真诚的谢意。

由于国内外对表面精饰和电镀材料，特别是对电镀添加剂技术保密封锁很严，因此，本人根据自己30余年的实践和国外讲学时收集整理及检索到的大量资料，通过材料合成、应用等研究，取得了可喜的成果，有几项技术曾荣获国家、国际发明奖和省、部级科技进步奖。

本书成稿后，又经过重庆长江电镀材料厂、重庆长江电镀工艺与涂装研究所、无锡电镀设备厂、洋溪环保厂等50余个电镀材料厂和太中专院校验证，并经兵总司西南各厂及重庆电镀总厂，遂宁电镀厂，宁波电镀厂，五洲阿里斯顿电冰箱总厂，四川璧山电镀厂，忠县电镀厂等近1000余家电镀厂、点用户应用，获得了制造厂与用户双方的评赞，效益十分显著。

本书由严钦元同志主编，许良钦同志主审。限于水平，错误与疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

作者

一九九三年十月

目 录

第一章 90年代电镀工艺与精饰技术的新发展	(1)
第一节 电镀工艺.....	(1)
第二节 精饰技术.....	(8)
第二章 有机添加剂的阴极还原	(15)
第一节 有机添加剂的还原与还原电位.....	(15)
第二节 有机添加剂的电解还原条件与还原产物.....	(18)
第三章 电镀添加剂的功能和机理	(39)
第一节 概述.....	(39)
第二节 电镀添加剂的功能和机理.....	(40)
第四章 电镀添加剂与表面活性剂	(67)
第一节 季胺盐的合成.....	(67)
第二节 羟基胺的合成.....	(69)
第三节 二胺和多胺的合成.....	(73)
第四节 间接连接型阳离子表面活性剂.....	(80)
第五节 杂环类阳离子表面活性剂.....	(100)
第六节 高碳脂肪胺.....	(127)
第五章 表面活性剂及其在电镀工艺方面的应用	(132)
第一节 概述.....	(132)

第二节	表面活性剂的结构及其合成·····	(144)
第三节	电镀用表面活性剂的稀薄溶液·····	(193)
第四节	表面活性剂的特性·····	(208)
第六章	装饰性电镀光亮剂的制备与应用·····	(245)
第一节	酸性镀铜光亮剂·····	(245)
第二节	用硫酸铜或氟硼酸铜溶液镀铜·····	(262)
第三节	多元醇为络合剂的碱性镀铜电解液·····	(268)
第四节	无电解镀铜液·····	(271)
第五节	焦磷酸盐镀铜·····	(272)
第六节	镀铜增光整平剂的改进·····	(276)
第七节	光亮白黄铜电镀·····	(285)
第八节	快速镀光亮镍工艺·····	(288)
第九节	镀镍光亮剂·····	(300)
第十节	电镀光亮镍—铁或镍—钴—铁合金·····	(314)
第十一节	常用镀镍光亮剂的合成·····	(327)
第十二节	代镉的Sn/Zn合金添加剂·····	(333)
第十三节	酸性镀锡光亮剂的合成·····	(337)
第十四节	组合型光亮镀镍添加剂的整平性·····	(345)
第十五节	几种常用镀镍添加剂性能比较·····	(356)
第七章	镀锌添加剂·····	(357)
第一节	镀锌光亮剂的进展·····	(357)
第二节	镀锌添加剂在阴极过程中的作用机理·····	(365)
第三节	镀锌添加剂的选择·····	(378)
第四节	碱性锌酸盐镀锌有机添加剂合成工艺·····	(381)

第五节	氯化物镀锌光亮剂.....	(397)
第八章	镀铬添加剂.....	(404)
第一节	概述.....	(404)
第二节	无机阴离子添加剂.....	(404)
第三节	有机阴离子添加剂.....	(406)
第四节	稀土阳离子添加剂.....	(407)
第五节	商品化镀铬添加剂.....	(409)
第九章	电镀添加剂的品种及使用规则.....	(410)
第一节	镀铜添加剂.....	(410)
第二节	镀镍添加剂.....	(420)
第三节	镀铬添加剂.....	(443)
第四节	镀锌添加剂.....	(446)
第五节	防镀层变色剂.....	(460)
第六节	镀银、锡、锡基合金添加剂.....	(464)
第七节	助剂.....	(466)
第八节	镀层罩光保护用涂料.....	(475)
第九节	絮凝剂.....	(477)
第十节	抑雾剂.....	(484)
第十章	电镀工艺与添加剂产品配方实例.....	(499)
第一节	镀铜工艺.....	(499)
第二节	镀镍工艺.....	(506)
第三节	镀铬工艺.....	(517)
第四节	镀锡工艺.....	(519)
第五节	镀银工艺.....	(521)

第六节	镀锌工艺	(522)
第七节	合金电镀工艺	(532)
第八节	抑雾剂	(538)
第九节	电镀净化剂	(541)
第十节	镀层退除添加剂	(547)
第十一节	转化膜用添加剂	(549)
第十一章	涂装前处理剂	(553)
第一节	脱脂除油剂	(553)
第二节	低温低泡脱脂剂的配制	(558)
第三节	磷化液	(564)
第四节	表调剂	(576)
第五节	日本漆前表面处理剂	(577)
第六节	金属清洗剂实用配方	(589)
第七节	选择金属清洗剂的准则	(604)
第八节	消泡剂	(609)
第九节	退漆剂	(611)
第十节	漆雾凝聚剂	(613)
第十一节	DJB-823保护剂	(615)
参考文献		(617)

第一章

90年代电镀工艺与精饰 技术的新发展

第一节 电镀工艺

随着人们对产品美化要求的不断提高，外观质量越来越受到重视，用户已不再满足于单纯的耐蚀性能和长的使用寿命，而且还要求典雅精美的外观。因此近年来，装饰性镀层体系发展迅速，不仅传统的镍铬镀层有了重大改进，同时出现了许多具有各种色彩和不同光泽的电镀工艺及其后处理方法，为汽车、仪器、家用电器、建筑五金及首饰工艺品等提供了典雅精美的装饰外观。早在上世纪后期就应用抛光镍作为装饰镀层，后来瓦特槽液的出现，奠定了现代镀镍工艺的基础。传统的装饰性镍铬镀层，是采用氰化镀铜打底、抛光、镀镍、抛光、镀铬工艺，产品的光亮外观主要靠机械抛光。但这种工艺的镀层厚度相应增加，铜和镍的消耗量大，劳动条件差。这种工艺流程持续了相当长时间，至今有的仍在应用。自从各种添加剂出现后，直接沉积光亮镀层就成为可能。早期的光亮剂多为无机金属盐，如镀镍电解液曾用过镉盐，氰化光亮镀铜加微量铅盐或锰盐。有机添加剂的应用

是光亮电镀的一大突破。30年代光亮镀镍获得美国专利，以后是丁炔二醇和糖精作为镀镍光亮剂，香豆素用于整平。50年代酸性亮铜添加剂研制成功，从而在铜镍铬体系中可以摒弃机械抛光，大大提高了生产效率。使用添加剂要注意其分解产物的积累和毒化槽液的可能，夹杂对镀层质量的影响，用量的正确控制及添加方式，电解液的日常维护及定期处理。镀层组合上大体可分为铜—镍—铬和多层镍—铬两大类。

50年代开发了双层镍，后来又出现了三层镍工艺。对于多层镍结构，由于各镍层之间存在不同的电位差，促使腐蚀横向发展，起到电化学保护作用，从而使镍层总厚度可相应减少，质量大有提高。双层镍工艺在国外已相当普遍，应用于有一定质量要求的产品。多层镍电镀的关键在于电解液中含硫有机添加剂，随着镍层含硫量增加，电位变得更负。底层半光亮镍应无硫或含硫不大于0.005%，光亮镍含硫约0.05%。在两层镍组成的微电池中，光亮镍为阳极，应使其间产生足够的电位差，一般不小于125毫伏，否则起不到应有的作用。在双层镍基础上发展的三层镍结构，是在半光亮镍与光亮镍中间增加一薄层高硫镍，其含硫量高达0.1~0.2%，电位更负。多层镍中半光亮镍应为镍层总厚度的50~60%。从耐蚀性能讲，三层镍优于双层镍，双层镍优于单层镍，但三层镍工艺较复杂，实际生产应用较少。

为进一步提高防护能力，减少镍层总厚度，60年代中期开始采用微孔铬代替普通铬，即在上述多层镍基础上进行镍封后再镀铬。由于镍层非导电微粒的影响，铬镍层具有多孔性。微孔数一般要求达到30000~50000个/厘米²，暴露镍底层的孔穴愈多，其中的腐蚀电流愈小，这样贯穿腐蚀的速度就愈慢，使多层镍—铬的抗蚀性能大幅度提高。三层镍镀微

孔铬比其镀普通铬的耐蚀性高 5 倍。另一种微间断铬形式是微裂纹铬，一般在双层或三层镍上镀高应力镍（PNS）后，再镀普通铬，其微裂纹数一般达 300~600 条/厘米。据称微裂纹铬的耐蚀性最为优越，但在一些复杂零件上，裂纹分布不如微孔铬的孔分布均匀。装饰性镀镍体系经历近百年发展，至今已日臻完善。国内外普遍认为双层镍加微孔铬的组合较为理想，适用于高档产品或在恶劣条件下工作的零件，中、低档商品则采用铜—镍—铬或双层镍镀普通铬。

表面装饰往往受到时代潮流的影响，随着产品更新换代和人们审美观念的改变，对其要求也在不断地变化。例如长期以来盛行的镜面光亮外观正逐步转向采用无光或弱反光的镀层。强反射光影响人们的视力，在现代车流增大的情况下，汽车的全光亮装饰将构成对安全的威胁。60 年代末，美国安全机构规定汽车内部在驾驶员的视野中不应有反光的金属表面出现。同时希望这种表面装饰具有同等的耐蚀性，不粗糙，不沾染灰尘，因此色泽柔和的缎面镀层逐渐成为一种新型的金属表面装饰。缎面镍镀层介乎光亮镍和暗镍之间，结晶细致均匀，具有漫射光泽的丝绸样外观。根据缎面细腻程度不同，其光泽和色调显示出不同的效果。缎面镍广泛用于仪器仪表、室内外装饰以及汽车等交通工具。

产生缎面的传统方法是表面喷砂，这种方法操作简便。钢铁和铜合金零件经喷砂后镀镍，镍层厚薄应能保持基本结构，显示出缎面效果；铜及铜合金可直接镀铬得到缎面铬。零件喷砂前应具有较好的光洁度。由于喷砂的环境条件恶劣，在质量上要求均匀一致也难以保证，故寻求化学或电化学方法代替。一种方法是采用沉积中间层，即在亮铜或亮镍上镀一薄层锌或锡，然后在特定的亮镍电解液中镀取缎面镍。缎

面的程度只需改变电流密度等参数即可控制，但目前这种二步法已很少应用。直接电镀缎面镍基本有两种方法：一种是乳化法，在普通镀镍槽液中加入适当的有机添加剂，在室温时溶解，随着温度上升形成乳浊液，即在浊点以下液体呈均相溶液，而在浊点以上呈乳液相，电镀镍时以乳滴形式在阴极表面吸附使镍不能沉积，接着离开后便留下许多圆形（直径约5~15微米）凹坑，这样反复地吸附和脱附使镍层呈现微观凹凸不平，外观似缎面。另一种是复合镀法，在电解液中加入不溶解的固体微粒（如硫酸盐、氧化物、碳化物等）和适量的促进剂，根据所需缎面的粗细不同，微粒直径选取0.5~3微米。在强烈搅拌下，使悬浮在槽液中均匀分散的微粒与镍共沉积，从而得到缎面镍。国内外厂商在添加剂选用和具体的操作细节上各有所不同，也都存在一些难点，因此完美的缎面镀镍工艺尚有待发展。试验证明，缎面镍的耐蚀性优于光亮镍，其表面镀层可采用铬、锡钴合金、仿金或贵金属等，以获得色调各异、风格独特的装饰。

为使装饰适应90年代多样化的市场需要，在同一产品上既要有镀层的光亮外观部分，也要有呈现缎面效果的花样图案。国际镍公司提出在光亮镍铬镀层上，用镂空的图形模板遮蔽，湿喷玻璃丸使裸露的镀层表面被喷成具有漫散射的缎面外观。采用这种工艺的镀层表面与未喷丸的相比，显示出较好的图案效果。这种工艺要求掌握玻璃丸的尺寸、喷射压力的大小，以及设备系统的清洁度。据称这种湿喷丸的作用使普通铬产生微裂纹，从而提高了防护能力。

黑色或枪色精饰庄重大方，镀层消光性良好，在光学仪器及仪表上早已得到应用。随着黑色镀层耐蚀性和耐磨性的不断提高，不仅广泛用作室内装饰，一些环境条件较差的场

合，如汽车上的应用也日益增多。

黑铬镀层的机械强度和耐磨性均优于黑镍。镀黑铬槽液的主要成分为铬酐，用硫酸钡除去其中的硫酸根，硝酸盐作为发黑剂，氟化物有利于提高镀层的分散能力。为获得高质量的均匀深黑色泽，有些专利加入有机酸或碱金属盐之类的添加剂。据说有一种特殊的黑铬镀层，黑中略带红，色泽美观，应用于门锁和水暖配件。黑铬层的厚度远较黑镍为大，一般不再进行后处理。为适应室外使用的需要，应对黑色镀层及其底镀层的组合进行认真选择，以满足相应标准的规定。

1980年，日本有专利提出电镀铜镍锡合金，据称其外观具有带浓黑魅力的色调。它是在焦磷酸盐槽液中添加一种含硫氨基酸或其盐类，在一定的工作条件下得到的黑色镀层，其光亮度极好，并耐腐蚀和耐磨。

钢铁表面直接氧化发黑工艺历史悠久，成本低廉，但其耐蚀性和耐磨性均很差，只适宜涂油使用或在油中工作。不锈钢制品着黑色早有应用，并在不断改进。镀锌后黑色钝化或染色，以及铜镀层氧化或硫化，均可得到黑色精饰的外观。

黄金镀层用于首饰及其他高档商品由来已久，80年代初这种雍容华贵的金色镀层风行一时，不仅钟表、镜架、书写用具及工艺饰品等进行镀金，豪华型的室内装饰，甚至水暖五金零件也采用镀铜—镍—薄金工艺。黄金镀层不仅耐蚀性良好，而且长时间不变色、不失光。根据不同商品的需要，装饰性镀金可以是纯金，也可以是各种K金；有浅黄、金黄、浅红、绿金及玫瑰金等不同色彩。这实质上是通过二元或三元金合金来取得。光亮的金合金镀层有金银、金铜、金钴、

金镍、金铜鎏等等，不仅丰富了装饰外观，提高了耐磨性，而且节约昂贵的黄金。镀金可在碱性、中性和酸性氰化物槽液中进行，无氰镀液有亚铁氰化物、亚硫酸盐及乙二胺等多种。碱性氰化镀液主要用于镀金、镀金铜和金银系合金，分散能力良好。60年代以来，酸性槽液得到广泛应用，添加有机酸及微量镍、钴，促使生成光亮细致的镀层。70年代脉冲镀金工艺的出现，获得低孔隙率及均匀致密的镀层，可减薄镀层厚度，相应节约黄金近20%。装饰性镀金或金合金，一般应镀在光亮镍上面，如直接以铜或银作底镀层，由于银、铜向表面扩散而造成金镀层变色。

镀银作为装饰已有100多年历史，光亮的银白色外观适用于餐具、乐器、奖杯及手工艺饰品。迄今镀银仍以氰化槽液为主，也有应用硫氰酸盐、亚硫酸盐或碘化物电解液，但着重在光亮镀银的研制，如镀加含有硫、硒、碲的化合物或有机化合物。国内外均有光亮剂商品出售，从而不需在镀后进行抛光或浸亮工序，节约贵重金属。银在自然条件下，尤其是工业大气中与硫化物作用生成硫化银，逐渐变暗变黑，严重影响装饰性外观。当前虽然从多方面设法来提高银镀层的抗变色能力，如通过化学或电化学钝化，以生存无机保护膜；研制有效的防银变色剂进行浸渍处理。但这都只能不同程度地推迟银变色的时间，所以防止银镀层变色仍是有待解决的一大难题。电镀银铈合金（硬银）光亮美观，有较好的耐磨性。

近几年钯镀层开发应用较快，光亮银镀层上镀钯以抗变色，光亮镍上镀钯用作白色的高级装饰，钯或钯镍合金镀层上镀金，色彩瑰丽美观、经久不变。由于钯的价格约为黄金的一半，故取代部分金作为贵金属装修是适宜的。金钯铜镀层

呈淡玫瑰金色泽，能满足当前讲究穿着与饰品之间相互调和的要求，它既可与金色系列装饰相配，也适用于白色系列。由于钯的取代，使含同样K金值镀层的铜含量减少，故耐蚀性更好。

由于黄金价格昂贵，低档商品的金色外观常用所谓仿金镀层，以达到价廉物美目的，如灯具、电扇、建筑五金及工艺品等，尤其是塑料制品。由于仿金镀工艺上的不同，色泽也各不相同，以接近18K金较为理想，也有为淡金色或玫瑰金色的。不良的仿金镀层是单纯的黄铜色泽。仿金镀层多为二元铜锌（或铜锡）合金或三元铜锌锡合金。一般采用低氰型槽液，分散能力和深镀能力均佳。镀层色泽与槽液配方及工作条件有很大关系。添加剂有助于获得光亮的金色，现已有不同的商品供应。仿金镀层实质上是不同成分的黄铜（或青铜），在空气中容易氧化，其抗变色和耐蚀性能均较差，故必须进行钝化处理，并要注意水洗质量。为了较长时间保持仿金色泽，一般还须浸渍透明度好的丙烯酸清漆或专用涂料。在浸膜液及涂料中添加少量苯骈三氮唑，有利于防变色。仿金电镀只进行数分钟，故打底工作很重要，一般采用亮铜和亮镍或镍铁作预镀层。

彩色镀层是相对于传统的银白色镀层而言，从广义上讲，一切有色镀层及其后处理取得的彩色膜均属于这个范畴。除上述的金色和黑色镀层外，据有关专利介绍，还有深兰色的铬镀层。一些合金镀层也具有不同色彩，如锡镍合金可带玫瑰红色调。更多的彩色镀层是通过金属或镀层进行着色和染色，从而显示出绚丽多彩的外观，例如黄铜镀层经着色处理后具有古青铜的装饰外表；茶色镀层是以黑镍为基，经抛光涂膜而成，这在凹凸花纹的零件，如餐具、烟具及其他工艺