

〈表面处理技术译丛〉

轻合金的表面处理

張紹恭 孙旭輝 編

目 录

前言

輕合金电镀	[苏联] B. A. Казаков 等	1
鋁的快速阳极氧化处理	[匈牙利] E. Lichtenberger-Bajza	21
	[印度] G. J. V. Jagannadha Raju	
特殊的阳极氧化处理工艺及其实践意义	[英国] J. M. Kape	27
硬质阳极氧化处理	[匈牙利] P. Csokán	35
硬质阳极氧化处理条件	[日本] 吉村 收等	42
鋁的硬质阳极氧化膜的耐磨性	[日本] 兼松 弘等	47
鋁上的鉻酸盐钝化层	[英国] W. Marchand	53
鋁的瓷质氧化	[苏联] Б. Я. Темкина	59
鋁銅合金在硫酸中阳极氧化处理的研究	[苏联] М. Н. Тюкина 等	62
阳极氧化处理的现状和未来	[日本] 宮田 聰	66
✓超純度鋁的光亮修飾	[印度] B. A. Shenoi 等	75
在鋁的阳极氧化表面上电沉积鉻	[苏联] В. Л. Худяков	85
✓鋁的鍍銀	[苏联] В. И. Лайнер 等	89
✓鋁的鍍鎳	[西德] E. Herrmann	93
釐焊的鋁零件化学鍍鎳	[苏联] С. А. Вишенков 等	100
鋁上电镀前的各种预处理方法的探討	[日本] 岸 松平	103
鎂及鎂基合金的表面处理方法	[美国] L. F. Spencer	107
电子设备中鎂的防腐蚀	[美国] H. Shapiro	114
鎂合金的鍍鉻	[苏联] В. И. Лайнер 等	117
鎂合金的鍍銅和鍍鎳	[苏联] В. И. Лайнер 等	120
防止鉍在高温下氧化的电镀	[苏联] Г. В. Козлова 等	124
鉍表面电镀层的性质	[苏联] А. П. Гуляев 等	126
在焦磷酸盐电解液中鍍銅	[苏联] К. Ф. Хамов	129
在鉍鉍电解液中电解鍍鉍	[苏联] Б. Ш. Штейнберг 等	131
苯酚磺酸鉄电解液沉积硬鉄	[苏联] Л. А. Яковлева 等	134
利用电流-电位曲线测定鍍鉻电解液中的硫酸根[日本] 石田武男等		137

輕合金電鍍

〔苏联〕B. A. Казаков 等

引言

現代机器制造业的发展，特别是飞机和火箭制造业的发展，是与用于制造最重要零件的金属和其合金的品种增多有着极密切的联系。这些材料中，鋁、鎂和鈦占有特別重要的地位，因为与結構鋼相比，它們具有許多可贵的操作性能，首先應該指出的，它們重量輕。例如，鈦比鉄輕 1.7 倍，鋁比鉄輕 2.9 倍，鎂則比鉄輕 4.5 倍。鋁合金和鎂合金的导热和导电性能比鋼好得多。

虽然鋁合金、鎂合金和鈦合金的使用范围日益扩大（主要为了尽可能减少机器和結構的重量），然而輕金属在技术中的应用，却遇到一系列的复杂情况。主要困难之一，就是鋁合金和鎂合金的耐腐蝕能力差。这些合金，特別容易产生一种最危险的腐蝕破坏——晶間腐蝕。鎂合金和鋁合金的耐磨性也較低。

鈦合金虽然在普通的工业大气和海水中，具有較高的耐腐蝕性能，但在 400°C 以上的温度下会很快地与周圍介质中的化合物相互作用，而引起鈦的急剧腐蝕。

由于鈦合金的导电和导热率差，实际上它不能用来制造工作时承受摩擦的零件，因为鈦受到摩擦会产生擦伤和与金属粘結等现象。

輕合金所固有的这些缺点，可以通过在其表面鍍上一层金属鍍层的途径而得到克服。众所周知，各种金属鍍层可以使鍍件表面带来一系列良好的操作质量：硬度高、耐磨、导电性好、耐腐蝕以及能抗高温和侵蝕性气体等的作用。因此，把鋁合金、鎂合金和鈦合金的輕质和高强度与鍍在其上的金属层之良好操作质量結合起来，是很有意义的。这一工作在机器制造工业中是很迫切的。在国外，近年来已进行了許多研究工作，以期制訂出在輕合金制件上鍍金属层的方法。

在鋁、鎂和鈦上電鍍时，很难保証鍍层与基体金属有牢固的附着。这主要是由于輕金属具有結实的

氧化膜以及很大的負电位值。因为輕合金表面上有氧化膜存在，故必須对其表面进行專門的处理，以消除氧化物和防止表面受周圍介质作用而迅速氧化的现象。所以，電鍍前的金属表面的預处理对輕合金的任何電鍍工艺來說都是主要环节。

預处理通常均采用化学和电化学方法，有时也配以机械处理的方法。預处理工序中也常用接触法，即先在輕合金表面上鍍一层中間层。

本文簡要地介紹在鋁合金、鎂合金和鈦合金制件上電鍍各种金属层的主要研究方向和实际使用方法。

鋁和鋁合金的電鍍

鋁和鋁合金上沉积電鍍层的必要性有下列几点許多場合下可用鋁合金件代替鋼制件和黃銅制件；

和鋼制件及黃銅制件一样，鋁及鋁合金件也具有裝飾性；

防护鋁合金件在侵蝕性介质条件下工作时不受侵蝕；

保証鋁制件的釐焊性和提高电气触点的耐磨性；

提高鋁合金零件的表面硬度，为使用这种材料来提高机械零件的耐磨性提供可能。

根据参考文献得知，在工业領域內鋁合金上进行電鍍时，会产生許多困难。这是由于：一方面，鋁极易氧化，而在表面上形成氧化膜，另一方面，在碱性和酸性溶液中，金属的反应能力很高。

鍍有各种金属层的鋁合金件，其耐腐蝕性能的高低在很大程度上与各种鍍层金属和合金在人造海水中的电位有关（見表 1）。

从表 1 可以看出，鋅鍍层能保証鋁合金得到阳极防护，而对含有鎂和硅的合金來說，鋁是阴极，它几乎与硬鋁具有同样的电位。

选择鋁合金制件的鍍层种类时，必須考虑到各

**表1 在25°C人造海水中各种金属
对甘汞半电池的电位**

金属或合金名称	电位值	金属或合金名称	电位值
鋅	-1.10	軟鋼	-0.59
鋅鍍层	-1.10	銀亮鋼	-0.59
鈍化鋅鍍层	-1.10	錫鉛焊料 (50/50)	-0.50
鋅合金	-1.06	純鉄	-0.46
鋅鎢焊药	-1.05	中碳鋼	-0.42
錫鋅鍍层	-1.04	銀基鉻鍍层	-0.42
鋁鎂合金 (10% Mg)	-0.81	不銹鋼	-0.32
鋁硅合金 (7% Si)	-0.81	黃銅	-0.26
阳极氧化处理的 鋁	-0.81	鋁青銅 (10% Al)	-0.26
鎳	-0.77	銅	-0.25
鋁	-0.76	鎳	-0.24
阳极氧化处理的 硬鋁	-0.68	孟奈合金	-0.24
錫	-0.62	銅鍍合金	-0.23
硬鋁	-0.62	磷青銅	-0.22
鉛	-0.61	銀鍍层上的銻	-0.04
		銀	-0.02
		金	+0.05

种金属的綫膨脹系数(見表2)。

从表2可以看出,錫、鎳和鋅的綫膨脹系数最接近鋁。所有其他金属和合金的綫膨脹系数則与鋁的有很大差別。

表2 各种金属的綫膨脹系数

金属 名称	温度范围0~100°C 內每1°C的綫 膨脹系数(放大 100,000倍)	金属 名称	温度范围0~100°C 內每1°C的綫 膨脹系数(放大 100,000倍)
鋁	2.38	黃銅	1.87
鋅	3.0	銅	1.71
鎳	3.0	鎳	1.30
錫	2.38	銻	0.90
鉄	1.22	銀	1.91
鋼	1.07	金	1.43
鉛	2.90	鉻	0.60

电鍍前的表面处理

电鍍层与基体金属附着得牢固与否,和所选用的表面預处理方法有关。

用有机溶剂(三氯乙烯和四氯化碳等)去油后,通常均再进行碱液处理,以便最后溶解油污和由于腐蝕作用使鍍面获得理想的粗糙度。

有时也采用噴砂清理,但这种方法只适用于大尺寸的零件。噴鉄丸清理不能采用,因为这种方法会使鋁件局部变形。

碱液中以每4.5升水用400克氫氧化鈉配制成的溶液的效果最佳。溶液的温度为60~70°C。含銅量高的合金,处理时间为15~30秒,其他合金則达1~2分钟。碱液处理后,制件用水仔細清洗。非剛性操作条件下工作的制件,可使用濃度較低的碱液进行处理。这时的碱液成分为:56克苏打灰,56克磷酸鈉和4.5升水。溶液的温度为80~90°C,处理時間达3分钟。

除化学处理方法外,在某些場合下,在下列成分的碱液中进行阴极处理亦很有效,即340克氫氧化鈉、170克苏打灰、28克氰化鈉和4.5升水。在阴极电流密度为3~5安/分米²和室温下处理2~3分钟。

处理含銅和鋅的鋁合金时,溶液中如含有氰化物則能起良好作用。

美国的某一专利指出,含銅0.1%以上的鋁合金,其腐蝕速度可以通过在溶液內加入二价鈷盐的办法予以提高。当离子以溶解于水或半溶解于水的化合物形式加入时,加入鈷能加速处理过程。鈷盐可使用氯化物、醋酸盐、硫酸盐和其他等等。鈷的最理想濃度是碱重的0.5~1%。鈷盐濃度增大,既不会恶化腐蝕过程,亦不会加快腐蝕速度。

鋁合金(特别是含銅的鋁合金)的腐蝕产物,能在15~20秒钟內很好地溶解于氫氟酸和硝酸溶液中。硫酸和鉻酸溶液的侵蝕性能較低,在其中的处理时间为1~5分钟。

根据参考文献介紹,鋁和鋁合金鍍鉻前的表面預处理可使用含5~35%(按重量計)鉻酐、5~30%硫酸和其余为水的腐蝕液,它对金属作用时形成可溶性氧化物,后者的溶解速度比其在金属表面上形成的速度快。在此溶液中,金属脫离了氧化物。此溶液亦可用作温度为15~90°C下的电化学腐蝕。

制件挂在阳极上并在阳极电流密度为5安/分米²和电压2.5伏下进行处理。冲洗后,在60~70°C下进行鍍鉻。含硅的合金,最好在氫氟酸和硝酸(1:3)溶液中在室温下进行光亮处理15~30秒钟。

英国Canning公司制訂了一种簡便的鋁和鋁合金的电鍍方法。預处理时使用一种所謂“Бондл дил”溶液。处理后,不需要鍍中間层即可直接进行鍍鎳或鍍鉻。此方法用来鍍板材零件、鑄件、压鑄件和鍛模。

在上述溶液內处理前,制件先在“Бондл кли-нер”溶液中阳极去油。去油溶液含30~50克/升这种制剂盐。

溶液的最理想濃度与合金組成及鍍层厚度有关。需沉积 15 微米厚鍍层和鋁合金含硅在 9% 以下时,建議采用 25 克/升这种制剂。鍍較厚的鍍层时,这种制剂濃度增至 50 克/升。供应的制剂系已配制好的成品溶液,存放在鋼槽內,盖以橡皮或塑料板。

处理后,零件表面形成一种灰色的薄膜,它能与鍍层致密附着。在弯曲、鋸銼和在加热至 300°C 后即放入水內时,基体金属上的鍍层并没有剥离現象。

美国 Конпор 建議,碱液腐蝕后用 10% (按体积計) 氫氟酸(濃度为 48%)、40% 濃硝酸和 50% 水的溶液进行光亮处理。

为了防止鋁合金表面产生氧化,制件的进一步处理的方法各有不同。

在重金属盐溶液內腐蝕

接触沉积鉄、鍍、錳和銅用的定型溶液有:鉄、鍍和銅的氯化物,硫酸錳。

接触鍍鍍建議采用下列处理条件:

結晶氯化鍍	1,050 克
濃氫氟酸	0.5 升
水	4.5 升
温度	35~40 °C
時間	0.5~5 分钟

在濃度較低的鍍槽內处理的效果也良好,处理時間为 3~5 分钟。

根据美国 Gebera 的資料,在上述溶液內接触鍍鍍必須在制件于碱液內腐蝕和水中冲洗后立即进行,这时制件毋需在硝酸中进行光亮处理。随后,鍍薄层可在硝酸內去除以及进行电镀。

沉积錳的鍍槽成分如下:

硫酸錳	28 克
盐酸(1.19)	2.25 升
水	4.5 升
处理時間	4~5 分钟

接触鍍鉄最好使用下列溶液:

无水三氯化鉄	21 克
濃盐酸	4.5 升
水	4.5 升

接触鍍鍍最好在純鋁板上沉积鍍层时采用之,接触鍍錳則在鍛件上鍍合金时使用之。接触鍍鉄也可在較稀薄的溶液內进行。

阳极氧化处理和随后溶解氧化膜

阳极氧化处理使用最广的是在室温下于 5% 草酸溶液內进行。阳极处理采用交流电,电压为 5 伏。

电压可随时間增至 50 伏。随后在用这种方式处理好的表面上电镀时,在最初的 15~20 分钟內先沉积极薄的一层,随后用普通的速度繼續进行电镀。

根据参考文献介紹,鋁合金、鍍合金和鈦合金在鍍鍍前采用另一种預处理方法。按照該种方法,制件阳极氧化处理的溶液內含有鍍层金属(鍍、銅、鍍和其他等等)的硫酸盐、氯化盐或氟化物和还原剂(亚硫酸盐或次磷酸盐)。阳极处理的時間从几秒钟到一分钟。

經預先去油的鋁制件放入溶液槽內,溶液含 234 克/升硫酸鍍、24 克/升次磷酸鈉、27 克/升乳酸和 20 克/升丁二酸鈉;溶液的 pH 值为 4.7。在电压 14 伏和阳极电流密度为 1.7 安/分米²下氧化处理 30 秒钟。

硬鋁制件应在停止通电后繼續于 96~98°C 下在槽內停留一小时。

用这种方法处理好的表面上可沉积厚 22 微米的鍍层。鍍层与基体金属的附着情况比用任何其他預处理方法所得的好得多。工业中还采用一种在磷酸內进行阳极处理的方法。

鍍酸盐处理

此項处理的实质是,在碱液內溶解鋁件上的氧化膜,随后在去除了氧化膜的表面上接触沉积薄层。在最理想的工作条件下,除含高量銅的鋁合金外,制件經鍍酸盐处理后呈灰色。通常均沉浸两次,中間用硝酸或硝酸和硫酸混合溶液处理一次。鍍酸盐溶液含 2 公斤氫氧化鈉、400 克氧化鍍和 4.5 升水。氧化鍍可用 1.2 公斤硫酸鍍代替。接触鍍鍍的溶液很濃,故需定期調整。各种成分的濃度不得低于其原来数值的 75%。

含銅的鋁合金的处理效果,当溶液內鍍盐和碱的濃度降低 25% 时較好。

接触鍍鍍在室温下进行,接触鍍鍍時間視合金組成不同从 30 秒钟到 3 分钟。在某些情况下,当处理含鍍和鍍的鋁合金时,在上述成分的鍍酸盐溶液內加入約 10 克銅的化合物和約 110 克硫酸鈉。在含鍍、銅和硫酸鈉的溶液內的处理時間为 5 分钟。

若鍍酸盐处理前的各工序中,在制件表面上形成质地和厚度均匀的氧化层时,則所得电镀层的附着最牢固。这时所得鍍膜也均匀,它与基体金属附着良好。要达到这一处理結果,必須遵守下列工艺过程:

(1) 不含合金元素硅的鋁合金:

在三氯乙烯內去油;

在氫氧化鈉溶液內腐蝕；
在硫酸和鉻酸組成的溶液內酸洗；
在硝酸內進行光亮處理；
鋅酸鹽處理。

(2) 含硅的鋁合金：

在三氯乙稀內去油；
在氫氧化鈉溶液內腐蝕；
在硝酸和氫氟酸組成的溶液內酸洗；
鋅酸鹽處理。

遵守了上述處理程序，可以從普通的硫酸電解液中沉積得電解鍍層。鍍層與基體金屬附着牢固并能承受鉗焊。

美國 Knapp 研究了鋁合金鍍鋅前的各種表面預處理方法（見表 3）。按上述程序處理時使用下列溶液：

1. 在鹼液內腐蝕：氫氧化鈉 50 克/升；溫度為 50~60°C；處理時間為 10 秒鐘。

2. 在硫酸和鉻酸混合溶液內腐蝕：

鉻酐 35 克/升
硫酸 176 克/升
溫度 50~60 °C
處理時間 5 分鐘

3. 在硝酸和氫氟酸混合溶液內腐蝕：

硝酸 3 份（按體積計）；
48% 氫氟酸 1 份（按體積計）；
溫度為 25~30°C；
處理時間為 30 秒鐘。

表 3 鋁合金在鍍鋅前的處理方案

方 案 1	方 案 2	方 案 3
用濕浮石擦	用濕浮石擦	用濕浮石擦
在氫氧化鈉內腐蝕	在氫氧化鈉內腐蝕	在氫氧化鈉內腐蝕
沖洗	沖洗	沖洗
在硫酸和鉻酸混合溶液內腐蝕	在硫酸和鉻酸混合溶液內腐蝕	在硫酸和鉻酸混合溶液內腐蝕
沖洗	沖洗	沖洗
鋅酸鹽處理	在氫氟酸和硝酸混合溶液內腐蝕	在氫氟酸和硝酸混合溶液內腐蝕
沖洗	沖洗	沖洗
鍍銅	鋅酸鹽處理	鋅酸鹽處理
沖洗	沖洗	沖洗
鍍鋅	鍍銅	在含 3 克/升游離氰化物的槽內鍍銅
—	沖洗	沖洗
—	鍍鋅	鍍鋅

4. 鋅酸鹽溶液：

氧化鋅 100 克/升
氫氧化鈉 525 克/升
溫度 25~30 °C
處理時間 2 分鐘

用方案 1 對多種鋁合金的表面進行處理和採用鋅酸鹽處理，可以保證電鍍層與基體金屬附着良好。然而用這種方法處理含 7% 鋅和 1% 鎂的鋁合金時，其效果不好。若在鋅酸鹽處理前在硝酸和氫氟酸混合溶液內進行腐蝕，則附着力將會顯著提高。若在接觸鍍鋅後制件仍在該溶液內在通電流情況下進行處理，則所得效果最好。電解時間若長，則鋅鍍層厚度大。

最理想的處理條件如下：

在室溫下接觸鍍鋅 2 分鐘；

在電流密度為 0.3 安/分米² 下通電流鍍鋅 20 秒鐘。

Коннор 建議含錳的鋁合金在鹼液內腐蝕和在氫氟酸及硝酸混合溶液內光亮處理後，在下列成分的電解液內和工作條件下進行鍍鋅：

氰化鋅 7.5~225 克/升
氫氧化鈉 37.5~150 克/升
氰化鈉 30~405 克/升
碳酸鈉 0.75~90 克/升
酒石酸鉀鈉 30~90 克/升
氰化銀 0.0075~0.75 克/升
硫化鈉 0.075~0.52 克/升
聚乙烯醇 0.075~3.0 克/升
電解液溫度 10~50 °C
陰極電流密度 165 安/分米²

美國通用電氣公司制定了一種鋁和鋁合金的鍍銀、鍍銅、鍍鎳、鍍錫和鍍這類金屬合金的方法，根據該項方法，鋁面上預先鍍一鋅層。制件先在鹼液內腐蝕，經清洗後，在 20~30°C 溫度下浸於氰化鋅溶液內 1~15 秒鐘。鋅鍍層厚度為 0.00025~0.025 毫米。周期性地通直流電（陰極電流密度為 1~150 安/分米²）時，可以獲得較厚和較致密的沉積層。

含銅的鋁合金，經腐蝕後，應在濃硝酸內浸漬幾分鐘。

純鋁和 Al-Mg-Si 合金的制件應先在 75°C 溫度下于 75 克/升氫氧化鈉和 50 克/升酒石酸鉀鈉溶液內腐蝕 0.5~2 分鐘，經冷水沖洗後再在下列成分的溶液內浸漬 10 秒鐘：75 克/升 Zn(CN)₂，64 克/升 NaCN，75% NaOH，0.4 克/升 Na₂S。

处理是在室温下进行。10秒钟内不通电流,随后通电流6秒钟,阴极电流密度为0.2~50安/分米²。之后,应仔细进行冲洗以及在含90克/升氰化银、135克/升氰化钾和0.75克/升硫代硫酸钠的电解液内镀银。电解温度为40°C,阴极电流密度为8~12安/分米²。

美国某一铝和铝合金镀银专利也采用电解锌酸盐处理的方法。该方法包括下列工序:在含KNaC₄H₄O₆的热碱液内去油和在下列成分的溶液内处理:

氰化锌	75克/升
氰化钠	64克/升
氢氧化钠	75克/升
硫酸钠	0.375克/升
碳酸钠	45克/升
KNaC ₄ H ₄ O ₆	60克/升
氰化银	0.225克/升
聚乙烯醇	1.125克/升

后面四种成分可以不加入。

电解时的温度为20~30°C,电流密度为160安/分米²,电解时间以形成薄锌层为准。

为了在电影摄影机的铝合金外壳上镀黄铜和镍层,以便在其上再进行油漆,西德某一公司使用下列工艺:

用粒度为320号的砂轮打磨;

用油剂再次打磨;

用布轮抛光;

用旋转的黄铜刷刷光,转速为12米/分,铜丝直径为0.08毫米;

去油;

在温度80°C下于含300克/升锌的氢氧化钠溶液内腐蚀;

在20%硝酸溶液内进行光亮处理;

第二次腐蚀;

在氰化物槽内镀黄铜;

在pH值为5~5.4的柠檬酸槽内镀镍一小时;

在160~180°C温度下加热一小时;

光亮抛光;

装饰性镀锌;

在160~180°C温度下加热一小时;

油漆;

在160~180°C温度下干燥40~50分钟。

根据Richaud的意见,只有对制件有装饰性要求时,制件表面才有机械抛光的必要。

表面不进行机械抛光的制件,用Richaud建议的溶液进行接触镀锌时,可以获得良好效果。建议的接触镀锌溶液的成分如下:

氧化锌	75克/升
碳酸钠	300克/升
氯化钠	80克/升
氰化亚铜	3克/升

首先在30°C温度下接触镀锌30秒钟。冲洗后,在硝酸(含硅合金改用硝酸和氢氟酸混合溶液)内溶去锌沉积层。冲洗后,制件再在上述溶液内处理45秒钟。这种两次锌酸盐处理的方法可以保证电镀层与基体金属牢固附着。图1和图2是镀锌层厚度与处理时间的关系曲线。

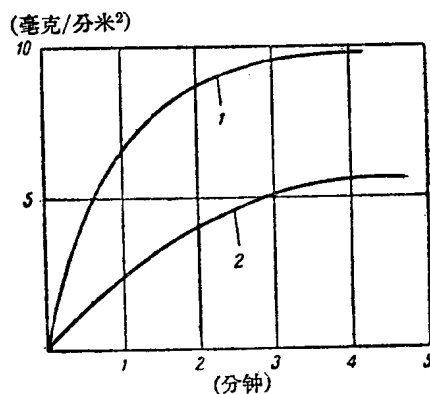


图1 镀锌层厚度与处理时间的关系曲线
1—处理一次; 2—处理两次

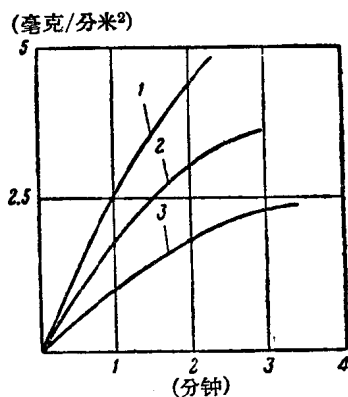


图2 各种铝合金上锌沉积速度与处理时间的关系曲线
1—Ag3合金; 2—99.5%纯铝; 3—Au4G合金

从图上可以看出,接触镀锌层的厚度与被处理合金的组成有关。已确定,合金的负电位值愈大,锌镀层则愈厚。

鋁合金電鍍用的電解液

許多參考文獻指出，由於鋁以及用接觸法鍍到鋁件上的鋅的活性很大，沉積鍍層時不宜使用鹼性和酸性太大的電解液。建議採用下列成分的電解液。

鍍銅

在鋁件上鍍銅時，建議使用含酒石酸鉀鈉的氰化物電解液。先在此電解液內沉積一初始層，之後在普通硫酸電解液內繼續電鍍，加厚鍍層。氰化物鍍銅電解液中包含下列主要成分：

氰化亞銅	115 克
氰化鈉	128 克
無水碳酸鈉	28 克
亞硫酸鈉	14~20 克
水	4.5 升

電解溫度為 35~40°C，陰極電流密度為 0.5 安/分米²。電解液不宜劇烈攪拌。最好是緩慢地搖動陰極棒。

酒石酸鉀鈉基的電解液成分如下：

氰化亞銅	100 克
氰化鉀	114 克
無水碳酸鈉	55 克
酒石酸鉀鈉	230 克
硫化鈉	15 克
水	4.5 升

工作溫度為 50~60°C；陰極電流密度為 3~4 安/分米²；陽極電流密度為 2 安/分米²（最大）。

游离氰化物的含量不得超過 4~6 克/升。為了獲得厚度較均勻的鍍層，建議在電解過程中緩慢地搖動陰極棒。

沉積較厚鍍層的硫酸銅電解液成分如下：

硫酸銅	900 克
硫酸	140 克
水	4.5 升

溫度為 15~25°C，陰極電流密度為 1~2.5 安/分米²。

用上述電解液之一沉積得銅層後，鍍件應仔細進行沖洗，若鍍銅是最后一道工序，則予以干燥。鍍件從氰化物電解液鍍槽移入酸性鍍槽之前，最好在沖洗後，在室溫下于 5% 硫酸溶液內進行補充中和。

美國 Atkins 和 Nesbitt 的專利中介紹了在鋁上直接電沉積銅層的方法。電解液由 Cu^{++} 、 NH_4^+ 離子和焦磷酸及草酸離子組成。 NH_4^+ 離子可用三

甲胺和三乙胺代替，草酸鹽可用丙二酸離子代替。所以採用焦磷酸是由于它最便宜。它也可以用其他酸類代替。

已去油的鋁制件，先在 1 分鐘內不通電流。在這一時間內溶去表面上的氧化膜。

電解液的成分如下：

氧化銅	10~60 克/升
焦磷酸鈹	50~70 克/升
草酸	3~180 克/升

電解液的 pH 值為 5~6.5；溫度為 30~90°C；陰極電流密度為 0.5~3 安/分米²。

為了改善鍍層的性能，在電解液內加入 10 克/升以下的硼酸鹽和 0.2 克/升以下的氟化物。銅鍍層的厚度為 5 微米。

鍍層較厚時，必須在爐內加熱達 110°C 幾小時，或採用換向電流。此項方法的優點主要是能在鋁合金上直接鍍銅。除上述電解液外，還建議採用下列成分的電解液：

氧化銅	20 克/升
焦磷酸鈹	100 克/升
草酸	60 克/升

電解液的 pH 值為 5.6；溫度為 55°C；陰極電流密度為 1.5 安/分米²。

鍍鎳

鎳可以直接沉積在用相應方法預處理後的鋁面上，亦可沉積在銅底層上。鍍鎳電解液內包括：

硫酸鎳	340 克
硫酸鈉	900 克
氯化鈹	57 克
硼酸	57 克
水	4.5 升

電解液的 pH 值為 5.8~6.2；溫度為室溫；陰極電流密度為 2 安/分米²；電解液建議進行攪拌。

鍍鎳時應特別注意電解液的 pH 值，其數值應保持在上述範圍內。

直接在用接觸法鍍得的鋅底層上鍍鎳時，Richaud 建議採用下列成分的電解液：

結晶硫酸鎳	110 克/升
結晶硫酸鈉	200 克/升
硼酸	40 克/升
氯化鈉	25 克/升

pH 值為 5.5~5.8；溫度為 30~35°C；陰極電流密度為 1.5 安/分米²。鎳的沉積速度為 20 微米/小時。在上述工作條件下，能獲得細晶的和易于拋

光的鍍沉積層。

美國 Atkinson 建議用硫氰硼酸鹽電解液直接在鋁合金制件上鍍鎳。所建議的工藝可以取消鋅酸鹽處理或其他處理。工件經去油和腐蝕後，直接在下列成分的電解液內鍍鎳：200 克/升（許可範圍 100~400 克/升）硫酸鎳，66 克/升（許可範圍 33~132 克/升）氟硼酸鎳，1 克/升氫化鎳和 10~40 克/升硼酸。

pH 值為 1；溫度為 60°C。開始的 1 分鐘內，陰極電流密度為 3.3~4.4 安/分米²，之後可提高到 8.3 安/分米²。沉積層與基體金屬的結合強度為 350 公斤/厘米²，經在 500°C 溫度下熱處理 10 分鐘後，結合強度可提高至 700 公斤/厘米²。

鍍鉻

通常，鉻均沉積在鎳底層上，使鍍件具有良好的裝飾外觀。需要獲得耐磨的鉻鍍層時，這類鉻鍍層亦可直接沉積在鋁合金上。參考文獻中推薦一種在鋁合金零件上電鍍耐磨和耐腐蝕性能高的無光澤及無孔隙的鉻鍍層的方法。這一工藝特點是：第一次在含 4~5 克/升三氧化二銻、15~20 克/升 40% 氫氟酸和 50 厘米³/升濃正磷酸的溶液內腐蝕，第二次則在氫氟酸和硝酸溶液內腐蝕。

熱水沖洗後，直接從含 300~400 克/升鉻酐和 3~8 克/升硫酸電解液內進行鍍鉻，溫度為 60~70°C，陰極電流密度為 5~35 安/分米²。

鉻和鋁合金上鍍硬鉻時，可以沒有底層。例如，含 11~14% 硅的鋁合金經腐蝕後，即可在標準的溶液內進行鍍鉻，溫度為 60±2°C，電流密度在最初 5 分鐘內從 35 安/分米²提高到 45 安/分米²，在隨後的 5 分鐘內從 45 安/分米²提高到 65 安/分米²，在再後的 10 分鐘內從 65 安/分米²提高到 70~80 安/分米²，之後，按此工作條件繼續進行鍍鉻。

鍍層能很好地復蓋鍍件表面的微觀不平度。鍍層硬度達 1,350~1,550 公斤/毫米²。鉻鍍層厚度為 50~70 微米。

鍍鉻後，鍍件進行沖洗和在蒸餾水內煮沸，在 1~2 小時內去除孔隙內的殘液和減少內應力。

一些作者根據鉻的電結晶机理，建議在鋁上沉積鉻層時使用脈沖電流。

他們認為，在沉積鉻時，會形成一種具有六方晶格的 CrHx 合金，此合金隨後分解成具有體心晶格的純鉻和氫氣。

用直流電電解時，形成的 CrHx 層被新形成的 CrHx 層復蓋，結果由於沉積層內合金的分解，引起

內應力、裂縫和降低鍍層的防護性能。所以在選用陰極脈沖時間時，應以沉積較少的單層 CrHx 為準（ $\tau_k \sim 10^{-2}$ 秒）。電解的中斷時間應保證足夠讓上一次脈沖時間內所沉積的 CrHx 合金層完全分解，和從沉積層表面上去除氫氣（ $\sim 0.5 \times 10^{-2}$ 秒）。

脈沖電流鍍鉻時，建議使用含 200 克/升鉻酐和 1.35 克/升硫酸的電解液。電解溫度為 56°C，陰極電流密度為 15~20 安/分米²。結果沉積得的鉻層無孔隙、光亮和具有柱狀組織。

鍍鉻也可使用下列成分的高濃度電解液：

鉻酸	1,130~1,420 克
硫酸	10~14 克
水	4.5 升

工作溫度為 40~50°C；陰極電流密度 10~15 安/分米²。鉻酸和硫酸的比值應為 125（1~75）。

在鋁合金上的鎳底層上進行最終防護裝飾性鍍鉻時，Richaud 建議使用下列電解液：

鉻酐	300 克/升
硫酸	3 克/升

陰極電流密度為 25 安/分米²；溫度為 50~55°C；鍍鉻時間為 2 分鐘。

Wernik 等建議使用下列成份的鍍鉻電解液：

鉻酐	169 克/升
硫酸	1.125 克/升
附加劑	1.25 克/升

陰極電流密度為 15.5~23 安/分米²；溫度為 60°C；電流效率為 14~16%。

鍍銀

銀通常均鍍在銅層上，因為這樣能保證附着較好，且較經濟。電解液的成分如下：

氰化銀	170~180 克
氰化鉀	100 克
碳酸鉀	176 克
水	4.5 升

溫度為 15~25°C；陰極電流密度為 0.5 安/分米²。電解液不得攪拌，但建議搖動電極棒。

Herrman 建議採用生產率高的下列成分鍍銀電解液：

氰化銀	75 克/升
氰化鉀	62 克/升
硝酸鉀	150 克/升

溫度為 30~50°C；陰極電流密度為 60 安/分米²。

美國 Коннор 建議一種在連續過濾和攪拌的鍍

銀電解液,其成份如下:

氰化銀 90 克/升
 氰化鉀 140 克/升
 硫代硫酸鈉 0.375~0.75 克/升
 溫度為 38°C;電流密度為 7.8~12.5 安/分米²。

鍍錫

通常使用的電解液不能用來直接在鋁合金上沉積錫層,因為這些電解液不是酸性太大,就是鹼性過高。因此,為了能夠釐焊,先在鋁上鍍一層銅,隨後在銅底層上鍍鎳和錫。鍍錫溶液(4.5 升)中含 400 克錫酸鈉和 57 克氫氧化鈉(游离)。鍍錫時的溫度約為 80°C。電鍍時使用鑄造的錫陽極。亦可使用在室溫下工作的鍍錫電解液,其成分如下:

硫酸亞錫 255 克
 磺化甲酚 453 克
 游离硫酸 270 克
 動物膠 5 克
 β-萘酚 5 克
 水 4.5 升

鍍金

金可以鍍在銅底層上,其電解液成分如下:

氰化金 43 克
 氰化鈉 70 克
 水 4.5 升

溫度為 55~60°C;陰極電流密度為 0.4~1.5 安/分米²。

輕合金氣缸的鍍硬鉻和多孔性鍍鉻

近十年來,鋁和鋁合金在運輸機械製造工業中的應用有了很大的增長。這是由於鋁具有獨特的物理和機械性能。表 4 是鋁、鉻和灰鑄鐵的物理和機械性能比較數據。

從表 4 可以看出,鋁和鋁合金具有很高的強度和導熱率,比灰鑄鐵的導熱率幾乎大 2 倍。由於具有這些性能,故鋁合金可以用來製造內燃機的气缸。因為鋁具有良好的導熱性能,故鋁制气缸和活塞的工作溫度比灰鑄鐵气缸的溫度低許多。因為內部溫度較低,故可以增大壓縮比,從而可顯著地增加轉速,即提高發動機的功率。

由於輕金屬气缸和活塞的膨脹系數相同,故這些零件的試配較為準確,因而使發動機能較穩定均勻地工作和節省燃料。此外,由於輕金屬比重小,發動機的重量亦得以減少。

表 4 鋁、鉻和灰鑄鐵的物理機械性能

性 能	鋁和鋁合金	鉻	灰 鑄 鐵
比重,克/厘米 ³	2.6~2.8	6.7~7.1	7.8
熔點,°C	658	1,765	1,150~1,300
熱導率,卡/厘米·°C·秒	0.5 (0.2~0.4)	0.05	0.17
膨脹系數	22×10 ⁻⁶ * (18~24)	7~8×10 ⁻⁶	12×10 ⁻⁶
耐磨度	令人滿意	很好	良好
布氏硬度,公斤/毫米 ²	30~40	800~1,000	150~250
耐腐蝕度	令人滿意	很好	令人滿意
保持潤滑油的能力 (浸潤性)	令人滿意	低	良好
摩擦系數	中等	不高	中等
反射能力	中等	很好	中等

* 原文為 22~10⁻⁶,恐誤——譯者注。

輕金屬气缸的缺點是抗磨性差。為了提高抗磨性,有的把鋼套或鑄鐵套壓入气缸內。

在气缸工作面上鍍硬鉻,是提高其抗磨性的較有效途徑,這方面的試驗也頗有成效。經鍍硬鉻的輕金屬气缸的抗磨性,約比有鋼制气缸套的鋁制气缸的抗磨性高 8 倍。鍍硬鉻的鋁合金能耐腐蝕,這在使用含硫燃料時特別重要。

根據 Meyer 的資料,為了保證鉻鍍層與鋁合金气缸能夠附着良好,可以使用各種表面預處理方法。純鋁和硅鋁明合金,經 10% 氫氧化鈉溶液腐蝕和在硝酸(1:1)內光亮處理。

在其他許多場合下,廣泛使用表面的鉍酸鹽預處理方法。鍍鉻時通常均無需預鍍中間層。鍍鉻的電解液為通用的溶液,含 250 克/升鉍酞和 2.5 克/升硫酸。陰極電流密度為 50 安/分米²,溫度為 50~60°C。

由於鍍鉻電解液的均鍍能力低,气缸鍍鉻時要使用保證一定電極間距的極複雜夾具。气缸工作面鍍鉻只有鍍硬鉻一種,它能保證工作面有很高的耐磨性。鉻的硬度為 700~1,000 公斤/毫米²。鍍鉻的表面可進行磨削和搪磨加工。機械加工後,鍍層光滑,呈淡青灰色。

由於鍍鉻和機械加工過程中產生內應力,鉻鍍層上形成裂紋網。這些裂紋,在鍍鉻和機械加工後用肉眼幾乎不能立即看見,而常常是在气缸工作後顯現出來。此外,由於活塞環的工作,气缸表面上常出現劃痕。鉻鍍層的這種結構現象並不會減弱鍍層與基體金屬的結合強度,因為鉻鍍層的每一單位面積均牢固地與基體金屬粘連在一起。

美国 Van der Horst 公司对铸铁和钢制气缸采用一种所谓多孔性镀铬,与光亮镀铬层相比,它具有較好的潤湿性。镀铬层的多孔性可用各种方法获得:化学处理、电解、机械加工和其他等等。使用最广的是阳极溶解法。

試驗得出,工作能力最高的是有窄而深的沟槽的裂紋网。最理想的裂紋网的获得主要与电解液温度和电解液中铬酸与硫酸的濃度比例有关。孔隙深度应为镀铬层厚度的三分之一左右。

然而操作試驗証明,在許多場合下,多孔性镀铬对铝制气缸是不适用的,因为多孔性镀铬层的凹凸表面,磨损要比光的镀铬层表面快得多。当不希望镀铬层有光滑的表面时,可用滚花的方法滚出适当形状的四紋。

曾經确定,用铝气缸代替钢气缸时,成本費可以降低 32%,重量减少 40%,并且能够提高发动机的功率和工作的可靠性。有一台镀铬的铝气缸的发动机已在 4,750 轉/分的轉速下工作了 2,000 小时。活塞环經試驗后的状态良好。气缸的最大磨损未超过 0.015 毫米。

Csokan 进行了改善輕金属气缸镀铬工艺的工工作。他认为用鋅酸盐法預处理表面的效果最好,但亦指出了此項方法的某些缺点。首先的一点是,由于接触鍍鋅槽混杂其他金属 (Sn, Pb, Ag) 而产生誤差。此外,夹杂有其他无关金属的鍍层,在鍍硬銘前的二次溶解不均匀。残留下来的金属不仅降低銘鍍层与基体金属的附着力,而且对銘鍍层的物理化学和机械性能均有影响。

鍍鋅层二次阳极溶解时,过早地弄污了鍍銘电解液,經常調整电解液会耗用大量的化学反应剂,致使鍍硬銘的成本提高。

根据鍍硬銘的試驗結果,匈牙利布达佩斯“Данувия”机器制造厂制造了硅鋁明合金的各种气缸試样:Цепел 气缸 (125 立方厘米),Данувия 摩托車的气缸 (125 立方厘米) 和 KS 型固定式发动机的气缸 (300 立方厘米)。

輕金属的鍍硬銘工艺和气缸的試驗方法均由布达佩斯金属科学研究所制訂;装有鍍硬銘气缸的机組在 Данувия 小汽車发动机制造厂内进行運轉試驗。

所制訂方法的主要点可簡要归納如下:在“Цепел”和“Данувия”气缸中,要防止气缸的进气孔和排气孔不受腐蚀有很大困难。为此借助在孔內澆鑄熔点温度 96~98°C 的合金得到解决。

为了防止澆鑄的金属流出孔外,气缸孔用塞子密閉。澆入的金属很快冷却,一俟塞子取出,孔內已凝成一层金属。曾試用了表面的鋅酸盐处理法和新的預处理方法 (見表 5)。

表 5 鍍銘前气缸表面預处理工艺

鋅酸盐接触处理法	新的处理方法
在有机溶剂內清洗和去油	在有机溶剂內清洗和去油
在冷水內冲洗	在冷水內冲洗
在硝酸內腐蝕	在硝基混合溶液內腐蝕
在冷水中冲洗	在冷水內冲洗
接触鍍鋅	在进气孔和排气孔內澆易熔合金
在冷水內冲洗	安裝到挂具上
用鉛塞閉气缸进气孔和排气孔	在热水中加热
安裝到挂具上	鍍硬銘
二次腐蝕	在冷水中冲洗
在冷水內冲洗	拆开
在热水內加热	浸在冷水中
鍍硬銘	用热空气干燥
在冷水內冲洗	檢驗
拆开	机械加工
浸在热水內	
用壓縮空气干燥	
檢驗	
机械加工	

按新的处理方法,輕金属制件系在硝基混合溶液內腐蝕 1~2 分钟,以代替在硝酸內腐蝕和鍍鋅。混合溶液內除一定数量的水外,还含有氢氟酸和硝酸 (克分子量比为 1:5)。硝基混合溶液的温度为 12~14°C (最高为 15°C)。在此混合溶液內腐蝕时,鋁表面上形成分子层厚的薄膜。此薄膜 (特别是在湿态时) 能在一定時間內防止表面氧化。在硝基混合溶液內腐蝕时会排出大量热量,故必須进行冷却。

腐蝕后,固在挂具上的气缸 (图 3) 放进鍍銘槽并通电流。电流密度为:最初的 5 分钟內为 35~45 安/分米²,随后的 5 分钟內为 45~65 安/分米²,从第 10 分钟开始至結束为 65~80 安/分米²。

鍍槽温度为 60±2°C,即比普通鍍銘时稍高一些。

鍍銘后,从挂具上取下气缸,在洁淨的沸水中热处理 1~1.5 小时,以清除电解液和降低应力,同时亦溶解掉气缸进排气孔內的金属。銘的沉积速度根据对层厚的測定而决定。气缸內徑的变化与处理的方法有关,其变化情况如图 4 所示。

从图 4 可以看出,在所述条件下,每小时能沉积

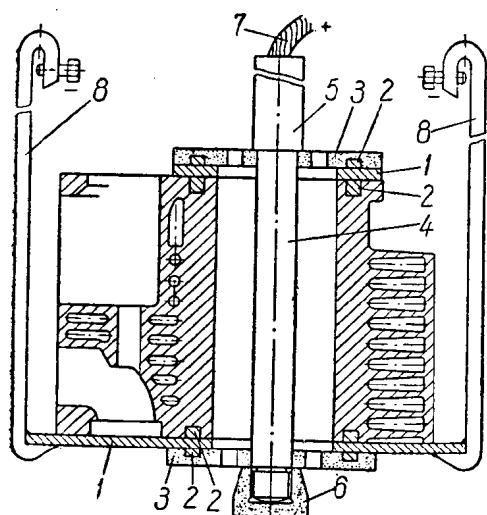


图3 固定在镀铬用挂具上的KS型气缸

1—金属环；2—穿孔有机玻璃盖的定位（定中心）销；3—穿孔的有机玻璃盖；4—铅制阳极；5—聚氯乙烯制绝缘套筒；6—螺帽；7—供电电缆；8—挂具

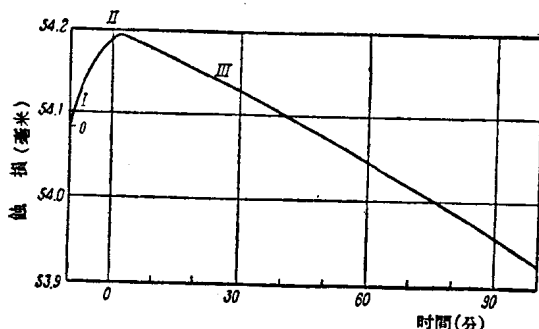


图4 气缸内径变化与处理时间的关系曲线

0—原始尺寸；I—在碱液内腐蚀；II—在硝基混合溶液内腐蚀；III—镀铬

厚0.075毫米的铬层。铝合金气缸的最理想铬镀层的厚度为0.06~0.08毫米。

众所周知，电镀所得的铬层具有细晶组织。试验观察表明，其晶粒大小与电流密度有关。电流密度为50安/分米²时，镀层结构的晶粒最细，在65和80安/分米²时，出现比较粗的晶粒，在100安/分米²时，则出现粗晶粒组织，铬镀层表面变得粗糙，机械加工时就会脱落。最适合机械加工（例如加工发动机气缸的内径）的镀层晶粒度，是在电流密度为80安/分米²时所得的。

腐蚀时硅铝合金上所形成的以及仅局部被铬所复盖的孔隙，不能看作是缺陷。一方面，“嵌入”孔隙的铬晶粒能提高镀层与基体金属的附着力，另一方面，铬“镶边”的凹坑（好似细小的容器）能保持住润滑油，这样可防止发生干摩擦和铬镀层过早地遭受

侵蚀。

当借助人工的机械动作增加气缸工作表面的孔隙率时，可以在文献中找到许多已引证的经验，以期更好地保持润滑材料。例如，借助压力机在气缸工作表面上做出点状凹穴、蜂房形格子，或用提高应力的方法使形成密集的细槽。然而，使用新的镀铬方法时，毋需考虑获得类似上述的人工粗糙面，因为在碱液去油和随后的腐蚀过程中，已形成润滑所必需的孔隙。

在负荷很大，甚至超负荷工作的气缸内（如竞赛汽车的气缸），为了改善润滑性，可在同一镀铬槽内进行专门的阳极处理，以达到多孔性铬层。按此方法，在阳极腐蚀后，在铬镀层上形成细槽网。这些细槽不会降低铬镀层与基体金属的附着力。

但曾经确定，上述方法应稍有变更，因为在镀铬槽内进行阳极处理时，若采用镀铬时所用的电流密度，则会引起气缸内径边缘的不均匀腐蚀。为了避免这种现象，应在含1~2%硫酸的冷水内冲洗1~2分钟后再进行阳极处理，电流密度为30~40安/分米²。

所沉积铬的晶粒度对细槽网的密度有影响。镀层晶粒较细时，会产生极密的发纹网，使晶格完全“疏松”。中晶组织的镀层，例如在电流密度80安/分米²下形成的晶粒组织，可以获得最有利于保持润滑的细槽网。这些细槽深入镀层，镀层甚至经磨削后还能发现这类细槽。

铬镀层硬度根据镀铬气缸的横断面磨片用100克负荷的Ханеман硬度计测定。测定结果如表6。若取测量误差为20%，则所得硬度值亦比Верник和Пиннер于1957年所得硬度值高得多。

表6 电流密度对铬沉积层硬度的影响

电流密度， 安/分米 ²	硬度，公斤/毫米 ²	基体金属硬度， 公斤/毫米 ²
50	1,100~1,200	120
65	1,200~1,300	120~130
80	1,350~1,550	120~135
80	1,350~1,550	115~135
100	1,250~1,350	120~135

根据表6的数据，电流密度为80安/分米²时所得铬镀层的硬度最高。镀层厚度对硬度没有影响。腐蚀处理过程中硅铝合金上产生的粗糙面，由沉积的铬填充，镀层和基体金属牢固地附着在一起。

在文献中介绍有许多种测定磨损的方法。然而，这些方法只能给出相对的数值，实际上，所测得的铬

鍍層質量並不準確。

為了代替文獻中所介紹的研究耐磨性的試驗方法，曾直接在運轉的發動機上進行了試驗。

冷態試驗時，氣缸內使用硅鋁明合金活塞，活塞上有三塊面積各為一平方厘米的楔形板（顎板），後者彎曲成相當於氣缸的直徑，並具有光滑的表面。活塞每小時的行程為 135,600 次。

鍍鉻氣缸熱態試驗時用普通的方法起動發動機，即連續運轉試驗。

冷態或熱態試驗時，鉻鍍層的抗磨性均良好。Дунавна 型摩托車發動機以平均速度 60~70 公里/小時經 2,000 公里行車試驗後，其氣缸（125 厘米³）的表面還是光滑，孔隙內保持着潤滑油，磨損為 0.001 毫米。

對已運轉 2 年的直徑 54 ± 0.4 毫米鍍硬鉻硅鋁明合金氣缸進行了測定，所得結果亦較好。

經 80,000 公里行車後，得下列數值：

在直徑上端 10 毫米深處：

排氣管軸綫方向 54.010 毫米

與排氣管垂直方向 54.022 毫米

直徑下端 25 毫米深處：

排氣管軸綫方向 53.963 毫米

與排氣管垂直方向 53.990 毫米

由此，經 80,000 公里行車後，磨損僅為氣缸直徑公差正值的一半。應指出，在 2 年的運轉過程中沒有一台發動機發生過故障。

除鍍硬鉻外，還研究了鍍鉻輕金屬氣缸的修復工藝，這些氣缸中的鍍鉻層磨損了，或由於鉻層鍍得不够或機械損壞使鉻鍍層不適用等。

眾所周知，電解鉻很難沉積在老的鉻鍍層上。所以不能在鍍層損壞部分上面再鍍鉻而予以修補。報廢的老鍍鉻層應完全除去，之後，對基體金屬進行鍍硬鉻前的預處理。去除鉻鍍層時，不宜使用鹽酸或硫酸處理，在鹼液內進行陽極溶解的方法亦不能採用，因為在這些化學藥品中，受侵蝕的不僅是鉻鍍層，而且也包括基體金屬。

Meyer 建議就在鍍鉻槽內進行去除鉻鍍層的陽極處理，但這時也會發生局部受蝕過度的情況。

報廢的鍍硬鉻輕金屬氣缸可用下列方式予以修復：

在有機溶劑內去油和用炭化油機動擦拭；

用熱空氣流干燥；

安裝到掛具上，可以使用鍍鉻用的掛具。氣缸的進氣孔和排氣孔毋需閉塞。氣缸作陽極；輔助陰

極則用鉛管或鐵管；

去除鉻層：需修復的氣缸於室溫下在稀硫酸溶液（10 克/升 + 負催化劑）內進行陽極處理，電流密度為 46~54 安/分米²。必須保持一定的應力範圍，因為應力過高或過低，不但不能均勻去除鉻層，而且會產生局部被劇烈侵蝕的情況。電流密度與溶解時間的關係曲綫圖（圖 5）上 A-B 之間為鉻的溶解過程。這一 A-B 間距，即鉻的溶解時間，與原來鉻鍍層的厚度有關。鉻鍍層被去除後，基體金屬的表面光滑，呈灰色。溶解過程結束後，輕金屬即被氧化；

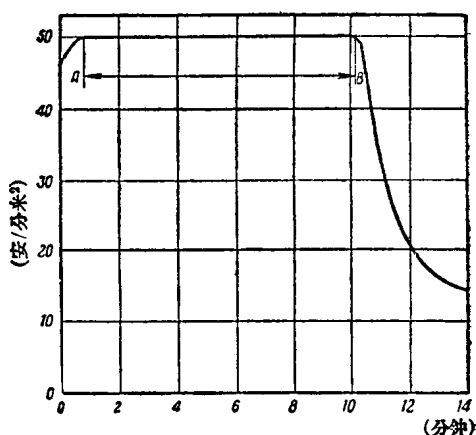


圖 5 電流密度與鉻的溶解時間的關係曲綫
A-B 為鉻的溶解時間

在熱水內沖洗和用空氣流干燥。

二次鍍鉻：去鉻後，基體金屬的表面變得粗糙，孔隙數量和尺寸均增大。因此，輕金屬氣缸用上述方法修復時，修復次數不能多於兩次。若必須進行第三次修復時，氣缸在鍍鉻前應予以磨削並仔細測量其尺寸。

試驗室研究和實際生產試驗表明，鍍硬鉻的方法可在成批生產中用作發動機氣缸的鍍鉻。

西德專利介紹一種獨特結構的發動機輕金屬氣缸鍍硬鉻裝置。在該裝置上，氣缸上下部均設置屏蔽，因而消除了可能產生的邊緣效應。陽極為管子，它通過氣缸。陰極與陽極之間用玻璃或陶瓷材料絕緣。

裝置的特點是，上部分做成容器模樣，電解液注入該容器內。鍍鉻時，一次鍍鉻所需的足夠電解液均注入裝置的上部容器內。

在通過由氣缸和兩陰極部分所構成的容器的陽極管內，應裝有攪拌器。裝置上同時可安裝幾只氣缸。裝置上規定有電解液加熱和冷卻系統。

鋁的化学鍍鎳

化学鍍鎳的主要优点是电解液的均鍍能力高,且可以鍍形状复杂的零件。使用这一方法,也可以在各种尺寸的容器內壁上鍍化学鎳。

美国航空工业已广泛使用化学鍍鎳的方法。例如某一公司就用此方法防护航空发动机上使用的輕合金活塞上环形槽。

化学鍍鎳前,鍍件应在铬酸和硫酸混合溶液或硝酸和氢氟酸混合溶液內清洗。在許多場合下,在化学鍍鎳前,鍍件按标准的工作条件进行鋅酸盐处理。

根据美国专利介紹的一种处理方法是使用氨水溶液,含0.1~30(按重量計)氨和0.5~5(按重量計)的絡合剂,后者使用氨基酸或聚氨基酸及其碱土盐。溶液温度为室温,处理时间为30~60秒。經这样处理后,所得鎳鍍层光滑而均匀,沒有裂紋和鼓起現象。随后从碱性溶液中鍍厚30微米以下的鎳层。根据美国 H. West 的文献介紹,使用另一种溶液的效果亦良好,該溶液含30克/升氯化鎳,7.5克/升次磷酸鈉和16克/升硝酸鈉,50克/升氯化鋁和13.2毫升/升氢氧化鋁。

为了使氢离子濃度保持在9~10范圍內,需加入氢氧化鋁。溶液的工作温度为82~88°C。

为了使工作过程保持恒速,应連續加入氨溶液。試驗确定,为了鍍总面积2.7平方米的一批零件,需耗用500毫升的氨溶液(20% NH_3)。此外,若連續加入所用的各种溶液成分,此种碱性溶液能长时期保持工作能力。

在鋁上鍍鎳时,建議在溶液內加入0.06克/升硫酸鋁。除在鋁上鍍鎳外,用上述溶液亦可在鎂和鈦上鍍鎳。

鋁和鋁合金件鍍鎳后,在200~250°C温度下进行热处理,以提高化学鍍鎳层的硬度。

鋁的接触鍍銅、鍍鎳、鍍錫和鍍銀

純鋁为了釐焊(使用60% Sn 和40% Pb)的化学鍍銅,可使用含150克/升以下的 CuCl_2 (在濃氨水溶液內)溶液。零件在鍍銅前,应經仔細处理:去油,在純甲醇和去除离子的水內冲洗等等。

鍍鎳时,必須在氢氟酸內腐蝕和在氯化亚銅电解液內預鍍。为了获得优质鍍层,在沉积过程中应剧烈攪拌溶液,并在溶液內加入水解胶型的有机附加剂。

在含3.6克/升硫酸鎳、105毫升/升的48%氢

氟酸和2克/升水解胶的溶液內处理时,所得鍍层良好。

經这种处理后,在接触鍍鎳层上很容易沉积厚銅层,且两者的附着良好。

在鋁上鍍錫的目的是便于釐焊和摩擦面的潤滑,例如发动机的零件等。然而,用接触法获得的錫鍍层的质量比鋅鍍层差。

鍍錫的工艺程序如下:去油;在室温下于50克/升氢氧化鈉中腐蝕5分钟;在60~65°C下于60%磷酸(比重1.75)和40%(按体积計算)硝酸(比重1.42)溶液內腐蝕5分钟;冲洗;在鍍錫电解液中鍍錫。

接触鍍錫层可从錫酸盐、氯化物和硫酸盐溶液中鍍得。錫酸盐溶液建議采用下列成分:錫酸鉀200克/升和磷酸二氢鉀100克/升;在鍍的过程中,加入少量磷酸二氢鉀。

溶液温度为60°C,处理时间为5~10分钟。

附着良好的沉积层亦會从含下列成分的溶液获得:錫酸鉀100克/升,醋酸鋅2克/升,磺化甲酚33克/升。处理时间为2分钟。接触法所得鍍层的厚度約为1微米。

从氯化物溶液在鋁上沉积錫层时,所得鍍层光滑,厚度5微米,結合强度2.4公斤/毫米²。此溶液含:氯化亚錫100克/升,酒石酸鉀鈉200克/升,水解胶5克/升,氢氧化鈉~25克/升,pH值为7~7.5。溶液温度为70°C;处理时间为4分钟。

在鍍前,鋁应在50克/升氢氧化鈉加潤湿剂的溶液內于室温下腐蝕5分钟,之后,在酸性溶液內腐蝕。Csokan 建議酸蝕时采用下列溶液:濃盐酸2.5毫升/升,三氯乙酸50毫升/升,磷酸(比重1.75)250毫升/升,乳酸(比重1.21)200克/升,Лискополи 3克/升。

腐蝕时间长短对鍍层的附着质量有很大关系。在75°C温度下腐蝕一分钟时,其附着质量最佳。腐蝕时间少于一分钟时,鍍层有麻点,超过一分钟时,鍍层粗糙。

从含硫酸亚錫和氢氟酸的溶液中可沉积得优质錫鍍层,其附着质量比从錫酸盐槽中沉积得的好。溶液的成分如下:硫酸亚錫161.1克/升,48%氢氟酸70克/升,水解胶1克/升,Гаулак 0.2克/升,純淨的石油蒸餾固态殘渣1.3克/升。

溶液温度为28°C;pH值为0.2~1.0;处理时间为5~10秒。

在鋁和鋁合金上接触鍍銀时,使用两种溶液的

混合液,其中一种为还原剂。

在含3.33毫升的20%硝酸銀溶液內加入86毫升/升氫氧化鋁溶液,直至先前析出的沉淀物全部重新溶解为止。之后,加入过量的氫氧化鋁(30~50毫升),使第一种溶液的总容积約等于660毫升。

还原溶液用30克酒石酸鉀鈉(或40克硝酸鈉)和蒸馏水(加至溶液达330毫升为止)进行制备。随后把两种溶液混合在一起。

經防护-裝飾性鍍鋁的 鋁板的耐腐蝕性能

虽然鋁和鋁合金在电镀前的表面預处理方法很多,但工业中使用的主要是下列三种方法:鋅酸盐处理,Φort法(主要是英国采用)和在磷酸內进行阳极处理(美国使用最广)。

美国 Spooner 和 Seraphim 曾对經防护裝飾性鍍鋁(鍍鋁前經各种預处理)的鋁合金3S(1.2%Mn)試样进行了广泛的腐蝕試驗。

在工业大气中經26个月試驗表明,鍍銅-鍍鋁三层(鍍前在磷酸內进行阳极处理)的試样,当鍍底层厚度从12微米增至28微米时,其防护能力增加。

腐蝕破坏呈点状、微小的鼓起和斑点等。24只試样中有15只产生了鼓起現象。此15只試样中,8只試样的鍍鋁层厚度为13微米,5只为25微米,2只为38微米。鼓起的数量都不多。50~90%的鍍面上有斑点,呈浅灰色或棕色,这說明了銅底层已被腐蝕。

研究試样的横断面显微磨片表明,在所有試样上均有点蝕,而且試样底面尤为显著。鍍底层厚度增加时,点蝕程度減輕。鍍底层厚度为13微米时,鍍层有蝕穿現象,但鋁体本身未被腐蝕。

在盐雾中腐蝕試驗証明,上述三种处理方法(鋅酸盐处理,Φort法和阳极处理)所得鍍层,或者不被腐蝕,或者在盐雾中停留500小时后,即在很长时间后才被少量腐蝕。

在田野大气中放置24个月后,所引起的腐蝕比在盐雾中試驗时的腐蝕大得多。經磷酸內阳极处理的試样沒有腐蝕現象,甚至于在鍍底层厚度为13微米时,只有少量腐蝕。按Φort法鍍鋁时,試驗后,发现有少量腐蝕和产生少量气泡。用鋅酸盐处理时,試驗后腐蝕程度与鍍底层厚度有关,鍍底层厚度在23微米以上的試样,其鍍层情况良好。

在工业大气中試驗表明,用不同方法得到的鍍层的防护性能有很大不同。經鋅酸盐处理和用Φort

法鍍后的試样,經一年后,鍍层上产生大量的气泡和小鱗片。在磷酸內阳极处理后的試样,其耐腐蝕性能則高得多。

因此,上述三种工艺中,以用于大气中长期工作的3S合金制件的光亮鍍鋁的效果最好,其表面先在磷酸內阳极处理,随后鍍底銅和鍍底鍍。鍍底层和銅底层的厚度不应少于38微米。

用鋅酸盐处理或Φort法处理鍍面时,所得鍍层易受腐蝕。因此,这类鍍层仅限于在沒有浸蝕性条件下使用。在浸蝕性較大的条件下,应鍍足够厚的鍍层。

鎂和鎂合金的电鍍

鎂是所有輕金属中比重最小的金属,因此用来作为結構材料有重大意义。此外,鎂合金能良好地吸收冲击能量及承受很大的塑性变形。与鋁合金相比,鎂合金的磁性較好,因此,可用来制造許多重要結構,特别是人造地球卫星。

鎂在工业中的使用受到阻碍,主要是由于它的腐蝕活性特別高。鎂与某些元素(例如錳)的合金化,可以稍許提高耐腐蝕性能,但最有效的方法是对鎂合金进行化学或电化学处理。例如,在美国已广泛使用一种鎂合金的氧化处理法,这类合金的代号称为“Dow-7”。

鎂合金的电化学处理可以解决許多实际问题。例如,英国专利的一种方法,可以防护鎂的氧化和核子反应堆中冷却气体和液体的作用。按該方法,制件在特种溶液內处理5~90分钟,温度为40°C,电流密度为1.6~10.7安/分米²。溶液含有氫氧化鉀(或鈉)、氟化鉀(或鈉)以及这些金属的鋁酸盐、磷酸盐和鉻酸盐。溶液的近似成分如下:氫氧化鉀120克/升,氟化鉀70克/升,鋁(含在鋁酸鉀中)18克/升,磷酸鈉35克/升。

法国专利介紹在气态氟內处理鎂合金的方法亦可达到类似目的。处理后,鎂合金表面上形成由MgF₂化合物組成的防护层。

然而,鎂合金的各种化学和电化学处理方法,还不能解决它在技术中使用时所产生的一切实际问题。因此,在鎂和鎂合金上沉积电镀层的方法已得到很大发展。

虽然鋁和鎂在电镀工艺中有許多共同特点,但鎂合金的电鍍有原則性的不同点。这种不同点主要是由于鎂与某些化合物具有另一种作用特性。例如,鎂在碱液內不会被破坏,因此这类溶液不能用来去

除氧化膜,而这种溶液却常用来处理铝和铝合金。另外,镁亦不与氟化物起反应。

铝合金的预处理方法有许多著名的方案,但镁合金的表面预处理只能归纳成下列一定的工艺程序:表面的化学处理,活化,在焦磷酸盐溶液内接触镀锌,氟化物镀铜。之后,从普通的电解液中在零件上沉积镀层。

在镁合金上镀防护层时,确定镀层必需的厚度和估计零件可能产生的接触腐蚀均有重大意义。

根据美国的资料 MIL-E-5400,军工中使用的电子设备内,相连的各种金属零件应符合下列要求:各种金属的接触,只有在采取了能防止因接触引起的加速腐蚀的防护措施条件下,才是被允许的;只有在表7中四组金属内的同组金属才允许接触。

表7 电子设备中允许接触的金属组*

组		别	
A	B	C	D
镁合金	铝 铝合金 锌 铜 锡 不锈钢	锌 镉 铅 锡 铜 不锈钢	铜 铜合金 镍 镍合金 铬 金 银 不锈钢

* 此表与第117页上的表同——编者注。

表7的A组内的镁合金只允许与自己接触。因此,为了不引起接触腐蚀,这类合金建议进行电镀。

镁合金装饰性三层镀铬时,镀层总厚度建议如下:室内工作的制件厚19~25微米;室外工作的制件,工作负荷较小时厚32微米,中等负荷时38微米,负荷大时50微米以上。

电镀前的表面预处理

镁制零件电镀前的处理包括机械处理和化学处理两种。对零件表面质量要求很高时,镁合金的机械处理应特别仔细。镁合金机械处理时使用布轮或毡轮,转速为1,500~2,100米/分。磨料建议采用粒度为100~200的碳化硅。

镁合金的光亮处理使用布轮,转速2,100米/分。光亮处理时使用硅藻石基的混合物磨料,不加油脂类物质。镁合金光亮处理时,对零件的压力应尽可能地小。

美国射入轨道的一个卫星中,其零件采用另一种机械处理方法。卫星的半球面在镀前先用320号金刚砂进行液体抛光,随后改用600号金刚砂。表面的最后研磨是使用直径200毫米的法兰绒轮,转速为3,700转/分。

镁合金上的油脂、抛光膏剂及其他污垢,通常均在有机溶剂内或有机溶剂蒸汽中清除。亦有建议使用乳化液去油的。

阳极去油不适用于镁合金,因为这样在金属表面上会形成薄膜,使电镀发生困难。镁可使用阴极去油,例如使用含22.5克/升碳酸钠和15克/升氢氧化钠的溶液。在此溶液内化学去油时,温度应为88~100°C,时间为3~10分钟。阴极去油时的电流密度为1.1~4.3安/分米²,电压为6伏;pH值为11。

若表面上留有石墨润滑脂的残迹,可在含100克/升氢氧化钠的溶液内去油10~20分钟,温度为88~100°C。去除矿物油层时,溶液内加入0.75克/升润湿剂或肥皂。此溶液的pH值应为13。

需要电镀的镁铸件可在下列成份的溶液内进行光亮腐蚀:280克/升铬酸,25毫升/升的70%硝酸溶液和8毫升/升*的60%氢氟酸。光亮腐蚀的温度为21~32°C,处理时间从15秒到3分钟。镁铸件亦可用80%磷酸溶液进行腐蚀。

机械加工后的零件在下列成份的溶液内腐蚀:铬酸180克/升,硝酸钠30克/升和磷酸钙2.6克/升。腐蚀时间为0.5~2分钟。这类零件亦可用含冰醋酸28毫升/升和硝酸钠80克/升的溶液进行腐蚀。溶液的温度为室温,腐蚀时间亦为0.5~2分钟。

若零件的尺寸即使是极小的变化亦不允许时,则镁合金在含180克/升铬酸的溶液内处理2~5分钟,温度为88~100°C。腐蚀后,镁合金制件在冷水中仔细冲洗。

法国专利还介绍另一种镁和镁合金在电镀前的预处理方法,即在稳定的胶体溶液内用直流或交流电进行电解阳极处理。溶液内主要含硅(以SiO₃²⁻形式加入)和SiO₂胶质。例如,电解液:Na₂SiO₃和H₃PO₄,pH值达1.5~4,溶液温度为25°C;阳极电流密度为0.5~5安/分米²。

镁合金电镀工艺中包括“活化”工序。需要活化处理的原因,是由于腐蚀后,在镁合金表面上产生污垢。活化处理在含200毫升/升的80~85%磷酸溶

* 原文为微克/升,恐误——编者注。

液和 100 克/升氟化鉍、鉀或鈉的溶液內进行。温度为室温;处理时间为 0.5~2 分钟。

接 触 鍍 鋅

和在鋁合金上沉积鍍层时一样, 鋁合金亦应預先經過接触鍍鋅。然而, 由于鋁合金在碱液內化学上很稳定, 对鋁合金使用最广的鋅酸盐溶液已不适用, 因而使用焦磷酸盐溶液。有文献指出, 鍍层与鋁合金的附着力, 主要取决于厚 2.5 微米以下的鋅底层的結合强度和均匀性。

鋁合金接触鍍鋅的溶液的成份如下: 焦磷酸鈉 120 克/升, 硫酸鋅 30 克/升, 氟化鉀 7 克/升, 碳酸鉀或碳酸鈉 5 克/升。鍍鋅时间为 3~10 分钟, 温度为 78~85°C, 溶液进行攪拌。MIA 合金的鍍鋅时间应为 3 分钟。在大多数情况下, 最适宜的鍍鋅时间为 5 分钟。溶液的 pH 值应在 10.2~10.4 之間。

許多因素对接触鍍鋅的时间长短都有影响。然而, 必須考虑到, 鍍鋅时间过长会使鍍层疏松, 这主要引起鍍层与鋁合金的附着质量显著恶化。

接触鍍鋅用溶液的配制方法如下。在室温下溶解硫酸鋅。溶液加热至 60~80°C 并在其中加入焦磷酸鈉。这时形成的沉淀物經一定时间即行溶解。之后, 加入氟化物并用添加碳酸盐的方法調整 pH 值。pH 值应为 10~10.6。

日本研究者建議在鋁、鋁合金接触鍍鋅时使用下列成份的溶液: 硫酸鋅 500~750 克/升和 48% (按重量計) 氫氟酸溶液 0.5~1.5 毫升/升。鍍鋅温度为 10~25°C。

接触鍍鋅后, 通常均在水中冲洗, 随后鍍銅。然而, 零件表面預处理还有其他許多著名的方法。例如, 根据美国的专利, 硬鉍鍍层可直接沉积在鋁、鋁合金上而毋需中間鍍层。用腐蝕的方法去除需鍍表面上的氧化物, 在經清理的表面上沉积黃銅、鎳、鉄或銅的薄层。制件置入鍍鉍电解液內, 預鍍的薄鍍层完全溶解。随后立即通电以及进行硬鉍层的电沉积。

鍍层沉积用的电解液

鋁合金件經過相应的預处理后, 在沉积各种电鍍层之前, 通常均先行鍍銅。鍍銅分两道工序。先从氟化物电解液中沉积厚 2.5 微米的銅层, 随后从酸性电解液中沉积較厚的銅层。

在鋅底层上沉积第一层銅层时, 建議使用下列电解液中的一种:

第一种电解液: 氰化亚銅 41.3 克/升, 氰化鉀 67.5 克/升, 氟化鉀 30 克/升, 氰化鉀(游离) 7.5 克/升。电解温度为 55~65°C; pH 值为 9.6~10.4; 电流密度为 0.5~1 安/分米²。电解液最好进行攪拌。

第二种电解液: 氰化亚銅 41.3 克/升, 氰化鈉 51 克/升, 碳酸鈉 30 克/升, 酒石酸盐 45 克/升, 氰化鈉(游离) 5.6 克/升。电解液的 pH 值为 9.6~10.4; 温度为 65~71°C; 电流密度为 1.6~2.8 安/分米²。

两种电解液均建議使用周期换向电流。阴极时间为 15 秒, 阳极时间为 3 秒。

第一种为氟化物电解液, 仅用来鍍第一层銅层。第二种电解液可用来加厚銅鍍层。

鍍銅后, 在鋁合金上可鍍任何其他鍍层。例如, 电子設備中广泛使用的鍍錫以及鍍鉛錫合金等。这类鍍层在电子学中所以重要, 主要是由于这类鍍层为电子設備各別零件进行钎焊提供了可能。

鍍錫电解液由錫酸鉀 120~125 克/升和氢氧化鉀 15~20 克/升組成。鍍錫在 66~68°C 温度下进行。另有一种接触鍍錫的电解液, 其配方如下: 硫酸亚錫 200 克/升, 40% 氫氟酸 88 毫升/升, 水解胶 1 克/升, 纖維素的浸出物 0.2 克/升, β -萘酚 2 克/升。在此溶液內經一分钟可鍍得厚 0.4 微米的錫层。

为了鋁合金能够钎焊, 可鍍上一层鉛錫合金 (60% 錫和 40% 鉛)。电解液的成份为: 47% 氟硼酸錫溶液 197 毫升/升, 氟硼酸鉛溶液 53 克/升, 氟硼酸 12.4 克/升, 糠 5.1 克/升。电解温度为 16~38°C, 电流密度为 3.2~4.9 安/分米²。

为了使錫鍍层的孔隙率降低到最小, 鍍层在脂液(或油)槽內溶化。溶化結果可消除气孔和改善鍍层外表。

鋁合金鍍鉛在下列电解液內进行: 碳酸鉛 150 克/升, 氫氟酸 280 克/升, 硼酸 105 克/升, 纖維素的浸出物 1 克/升。电流密度为 1.5 安/分米²。鉛的沉积速度为 50 微米/小时, 电解液温度为室温。

鋁合金經鍍銅底层后即可在所有标准的电解液內鍍鎳。其中认为最适用的是 pH 值为 4 和 4 以上的电解液。鍍鎳前的鎳底层最小厚度应为 7.6 微米, 形状复杂的零件, 厚度应增至 20 微米。

鋁合金鍍鎳电解液的成份可举例如下: 碱性碳酸鎳 120 克/升, 氫氟酸 43 毫升/升, 檸檬酸 30 克/升, 十二烷基硫酸鈉 1 克/升。电解温度为 52~60°C, 电流密度为 3.2~10.1 安/分米², pH 值为 1.3。电解液必須攪拌或搖动阴极棒。此种电解液对鋁沒有