

目 录

前言	
铝及其合金的防护装饰涂层	1
铝的防护装饰薄膜	6
光学机械零件的阳极氧化处理	7
铝合金镀镍新法	10
滚镀	14
印刷线路镀铜	22
超声波镀锌对钢件弹性的影响	24
压铸件电镀层增加耐久性的讨论	26
锌基合金压铸件的新电镀法在改进防腐性能方面的评价	27
最近的电铸技术(一)——快速电铸铜法	36
最近的电铸技术(二)——电铸镍	41
最近的电铸技术(三)——电铸铁	47
氟硼酸铜电解液的快速电铸法	51
电沉积金属的内应力	58
电沉积金属的结构	63
加速腐蚀试验法	76
贺氏槽的革新	80
电流密度与酸度的自动调节	83
电镀和化学表面处理过程自动化用的装置	86
防蚀涂层操作过程的机械化和自动化	90
新的保护层——合成橡胶	92

鋁及其合金的防护裝飾層

Б. Я. Темкина

近百年來鋁在有色金屬中獲得了特殊的地位，并在一般金屬的生產數量方面占第二位。比重低，堅固性高，耐蝕性高，可以制成不同形狀的物品，這些特性使它得到廣泛的使用。

但是，以鋁制成的輕合金由于在周圍介質作用下易于氧化，重要的物理化學性能就會大大降低。因此，有關鋁合金的塗層問題就具有頭等重要的意義。

鋁的陽極氧化

使用氧化處理就有可能在各個不同的技術部門應用鋁合金。陽極氧化處理能增加與油漆塗層的附着力，提高耐腐蝕能力，改善工件的外表和提高其硬度，增強耐磨損的壽命，提高電阻及熱絕緣性能。

在氧化處理前，另件表面的準備具有重要的意義。А. В. Шрейдер 擬訂了在陽極氧化處理時可進行連續操作的下列方式(圖1)。陽極氧化的最主要過程如表1。

在通常大氣條件下，鋁的表面會產生氧化膜。這種氧化膜的厚度可以人工地增加，因此能大大提高其抗腐蝕能力。在不同電解液中所形成的氧化膜可分為三種：緊密沒有孔隙的薄膜，用作電容器中的絕緣墊；厚度為5~12微米的有孔隙的膜，用作防腐蝕和裝飾各種鋁制品的表面；較厚的氧化膜(30~300微米)。

厚氧化膜能用來提高鋁表面的穩定性，制取耐熱及絕緣的塗層。這種氧化膜能夠與底金屬有機地結合，甚至在變形較大時也不會剝落。厚氧化膜的孔是很多的。厚度100微米的氧化膜，氣孔率達到20% (在鋁面上) 及35% (在AK-4合金面上)。用鉍酸鹽封閉薄膜的孔隙可以提高防蝕性能，用無機顏料或有機染料封閉可改善它的外表，用銀鹽封閉可制取感光層，用油劑或膠體石墨封閉能提高耐磨性能。這種氧化膜很堅硬，能很好地抵抗磨料的磨損，易于進行拋光，且有良好的光滑性及高度耐熱性。為了制取厚的氧化膜，一般在10~20%的硫酸液中进行陽極處理，陽極電流密度為0.5~6安/平方

表1 陽極氧化處理的主要方法

(直流電)

方法	電解液		工藝參數變化的限度及工作數值的範圍				膜的厚度 微米	用途
	化學式	濃度 克/升	電流密度 安/平方分米	電壓 伏	溫度 °C	持續時間 分		
普通硫酸法	H ₂ SO ₄	100~250	0.5~2.5	10~25	18~35	10~40	5~20	裝飾性修整, 防腐蝕, 用作油漆的底层
交流電法	H ₂ SO ₄	125~150	3.0~4.5	17~28	13~25	20~40	10~25	防腐蝕, 用作油漆的底层
厚膜法 (硬的)	H ₂ SO ₄	70~200	2~6	20~120	0~10	60~240	50~200	耐磨損, 隔熱
普通鉻酸法	CrO ₃	30~40	0.2~1.6	0~40 40	32~42	15+45	2~6	拋光零件的防腐蝕, 發現金屬的缺層
加速鉻酸法	CrO ₃	90~100	0.3~2.7	0~40 40	35~40	(5~10)+ (25~20)	2~3	防腐蝕, 用作焊件上油漆的底层
草酸法	(COOH) ₂	30~50	1~2	30~35	30~40	15~30	8~15	裝飾性修整, 防腐蝕
磷酸法	H ₃ PO ₄	100~350	1.3~4.0	20~60	30~35	1~10	0.8~3	進行電鍍前用
硼酸法 (薄膜的)	H ₃ BO ₃ Na ₂ B ₄ O ₇	90~150 至2.5	—	230~250	70~95	25~35	0.2~0.3	在電容器上防止鋁面失去光澤

方分米,电解液温度从 -10 到 $+10^{\circ}\text{C}$ 。氧化膜的厚度和质量取决于电解液的浓度、温度、电压、电流密度和施行阳极氧化的合金的化学成份。苏联金属切削机床实验科学研究所(ЭНИМС)在1959~1960年对含有大量铜和硅的次级铝合金(如АЛ10В)的厚膜阳极氧化处理进行了研究。这种合金较为便宜,可在机床制造和一般机械制造中使用。根据研究结果,确定了适用于АЛ10В合金和类似合金的阳极处理最佳条件。建议使用180~200克/升的硫酸进行阳极处理,温度为 $-10\sim-5^{\circ}\text{C}$,阳极电流密度为2.5~5安/平方分米。

使用厚膜阳极氧化处理的新工艺,能够以含有大量铜的次级铝合金制造的零件代替铸铁和青铜制造的零件。

所谓阳极氧化膜,犹如由氧化网格组成的紧密复盖物。随着膜的气孔率的增加,它的抗化学、抗机械作用强度也就降低。氧化膜的气孔率,使用低质合金时为20~30%,使用优质合金时为35~45%。气孔率取决于电流密度、金属的成份、温度、电解液的成份和施行阳极处理的零件的冷却方式。改善冷却方式,阳极氧化膜的气孔率就会降低。

阳极氧化膜的硬度可根据其结构确定。氧化网格增大时,膜的显微硬度也就提高。而增加电流密度,阳极氧化膜的磨损就会减少。与此同时,以薄膜表面单位面积计算的氧化孔的数量也会减少。因此阳极氧化膜抗损耗的强度在很大程度上取决于薄膜的蜂窝状结构。由于显微硬度增加,薄膜的磨损也就减少。

各种合金在阳极氧化处理时的变化是不同的。使用硬铝及硅铝合金所获得的阳极氧化膜是不好的,这些合金制造的板材及零件在使用硫酸进行阳极氧化时,经常会发生烧穿现象。在阳极氧化时,使用浓度增加了的硫酸(300~350克/升)电解液,温度为 -7°C ,就可改进硬铝及硅铝合金的阳极氧化膜的质量。阳极氧化处理可以改变电流密度(甚至交流电)。

在这些条件下,消除废品的最好方法是使用交流电加直流电,以改善阳极氧化膜的质量,并使烧损减少到最低程度。

用混合电流进行阳极氧化处理的目的是可用电路来达到。在电路中要备有能防止交流电网通过直流电和防止直流电网通过交流电的装置。在交流电网中变压器和电容器能起防护装置的作用,而在直流电网中起防护装置作用的是扼流圈。

采用混合电流时,可使用硫酸电解液对硬铝及硅铝合金进行阳极氧化。在氧化过程中析出的热量,由于硫酸的循环作用,都从零件上散发开。氧化处理是在总电流密度2.5~40安/平方分米、直流电与交流电的比例为3:1,1:1,1:3的情况下进行。直流电与交流电的密度,可用可变电阻加以控制。

在对硬铝进行阳极氧化时,通过电解液的电流总量为每分钟200安/平方分米,而在对硅铝合金进行阳极氧化时,则为每分钟300安/平方分米。

据研究结果确定,当使用混合电流对硬铝进行阳极氧化时,最佳电流密度是:直流电5安/平方分米,交流电5安/平方分米,比例为1:1。在这些条件下所获得的氧化膜,厚度较薄,但性能显著地改善,且烧损会减少到最低程度。

使用硅铝合金可制造出厚达100~120微米、能保持相当高显微硬度(510公斤/平方毫米)的阳极氧化膜。工业用的没有阳极氧化膜的硅铝合金比经过阳极氧化的硅铝合金的坚固度约低30倍。铝氧化膜的电气绝缘性能是有意义的。例如,在仪器制造中使用这种薄膜可减少仪器的重量与尺寸。

氧化膜与有机及无机材料一样,可以作为介质材料。М. Я. Адамова和Е. И. Фридман使用硫酸及草酸电解液制取了具有最低相对气孔率、厚度达150微米的膜。在铝表面可以制取各种厚度的氧化膜,这在无线电技术中就可用来制造具有各种电容的电容器。

电气绝缘阳极氧化的工艺

使用20%的硫酸溶液及3%的草酸溶液进行了试验。对АЛ-1铝进行了阳极氧化,这种铝常用来制造工业用的零件。

使用硫酸电解液进行阳极氧化表明,在电流密度为4安/平方分米时,由于电解液温度下降而低于室内温度,其电压的增长比使用非冷却的电解液时来得强烈。这与膜的增长速度有关。在同时降低电解液的温度达到 $-2, 5, 6$ 及 10° 时,使用高的电流密度(6, 8及10安/平方分米)就能使气孔率强烈地增加,电压也急剧增高。电压达到最大值以后就急剧振荡,于是膜被击穿。

所以,为获得高质量的厚膜,不论采用何种阳极氧化方式,阳极氧化的过程应该进行到电压开始降低时为止。当电流密度提高时,使用已冷却的电解液进行阳极氧化,可使膜的形成过程比使用未冷却

的电解液快4~5倍。

使用草酸溶液进行阳极氧化时,由于导电率低,初电压为65~70伏(硫酸为15~20伏),因此膜的气孔层在较高的电压下增长,随着电解液温度降低及电流密度增高,膜的厚度也就增加。这种依从关系仅在使用冷却的电解液时出现。

可以确定,使用草酸电解液的电流密度的上限为4安/平方分米,温度为2.5°C,用冷却的草酸电解液进行阳极氧化处理能使膜的形成过程快3倍。

使用磷酸盐及铬酸盐在铝和 铝合金上获取防护层

苏联科学院物理化学研究所表面涂层结构实验室在铝及铝合金上制取防护层方面进行了数年的研究。制取这种防护层的工艺如下:

首先使用汽油、三氟代乙烯及其他物质将薄膜去油,然后在45°C的碱槽中处理3分钟。

以后将薄膜精细地冲洗——钝化,用流动水冲洗。然后,在0.5%的铬酐中处理10分钟。

不需洗涤就在室温下空气中进行干燥(不少于24小时)。在已干燥的表面涂上漆或其他涂层。

对于硅铝合金,普通的碱槽必须稀释4倍。使用含有大量磷酸的钝化液进行处理时,必须使用不锈钢的槽。零件放在铝制挂具上(不能使用铜的挂具),零件与槽壁也不能相接触。所制取的薄膜具有漂亮的均匀的淡绿色。

苏联某工厂使用铬酸盐钝化的方法已有两年之久,能够制取有良好防护性能的导电性薄膜。

磷酸盐钝化液的成份中含有50克/升的 H_3PO_4 , 1.5~2.0克/升的 KHF_2 , 4~10克/升 CrO_3 。

铬酸盐钝化液是由4~8克/升 CrO_3 (或1.5~2.0克/升 KHF_2), 1.5~2.0克/升 NH_4HF_2 ,以及0.5~1.0克/升的 $K_3Fe_2(CN)_6$ 组成的。操作过程在室温下进行0.5~3分钟。

快速阳极氧化处理

匈牙利有色金属科学研究所为获取有良好击穿电压的可靠的弹性膜,对快速阳极氧化处理方法作过仔细的研究。

近年来使用一种氧化过程不大于45~60分钟的槽。可使用2%的硫酸和3.5%的氯化镁(采用交流电);或者使用20%的硫酸,2克/升的氯化钠

或0.5克/升的氯化镁(采用直流电)。

在使用交流电时,膜的气孔率较大,因此能使涂料保持在铝面上。在电气工业中,仅仅当绝缘电阻的要求不高时,对小直径的金属线进行氧化处理,可使用含有氯化物的槽。

使用交流或直流电,用20%的硫酸制取的氧化膜是脆性的,弯曲时就会破裂。目前在电气工业中为了节省有色金属,广泛使用铝以制取这种表面绝缘层。当把金属线缠绕在直径比它自己大9倍的零件上时,这种绝缘层也不会破裂。氯化物可促成氧化膜气孔率的提高。在这样的条件下所获取的膜,产生裂纹的现象较少。阳极氧化处理是使用各种有机和无机的掺和物(铬酸、醋酸及其他芳香族化合物)在硫酸中进行的。金属线氧化的电压为9~20伏,电流密度20~60安/平方分米,阳极氧化时间1~2分钟。在这一时间内可形成击穿电压为350~450伏的膜。随后可在金属线上涂饰硅树脂漆,使其表面封闭,以提高膜的绝缘能力。

匈牙利的Пал Чокан研究了在铝面上使用硬质耐磨薄膜涂饰的新方法。电压为50伏,温度为1°C,可获得最厚的氧化膜,在30分钟内所获得的厚度为150~200微米。膜的厚度还取决于铝的纯度。在同样条件下在普通的铝上所制成的膜,其厚度要比在高纯度的铝上所制成的几乎少20~40微米。匈牙利制成的特殊喷射器是很有趣的。这种喷射器可以用喷射的方法把电解液涂到物体上,以获得厚度为2~4微米、且能与油漆涂层粘附得很好的氧化膜。喷射器系用合金钢制造,喷射器接通电流;内部盛电解液。电源的另一极接到要涂饰的零件上。准备好流动的电解液,经过澄清后,由一种专门的泵不断地送入喷射器内。

小型零件的化学抛光 及阳极氧化处理

莫斯科配料工厂在铝及铝制合金小型零件进行化学抛光及阳极氧化处理方面累积了一些有价值的经验。该厂协同中央机械零件科学研究所研究并运用了不用挂具而把零件置置着进行化学抛光的新方法。工艺过程包括:去油、洗涤、化学抛光、在静止冷水中洗涤、在流动的冷水中冲洗、阳极氧化处理(置置着进行)、着色、在流动冷水中洗涤,封闭、干燥。抛光用的溶液仅能使用一次,然后就要换新的。

溶液以下列方式调制:先把必要数量的硝酸注

入槽中,然后加入磷酸,再加入硫酸。把槽中的溶液仔细地搅拌。抛光前,在温度 20°C 时测定溶液的比重。如果溶液的比重过小,则须改变硫酸的含量。溶液在配制后就可立即使用,为此要把溶液加热到 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ 。在把制件浸渍 $3\sim 4$ 次以后,再按规定把温度增高到所需要的程度。

化学抛光装置由按四个顺序配置的槽组成,这四个槽分别用于去油、化学抛光、静水洗滌和流动水洗滌。使用散置方法实行化学抛光和阳极氧化处理后,该厂产品的成本降低了40%,劳动生产率提高了一倍多。

铝及铝合金的上釉

使某些金属(钛、锆、钽)的氧化物,在电解时直接进入薄膜的孔隙中以获取封闭的阳极釉膜,这个过程称为上釉。可采用铬酐及硼酸的混合电解液。用这种方法制取的膜呈悦目的乳灰色,并具有较高的耐蚀和耐磨损的特点。釉膜有良好的介电的及合乎卫生技术的性能,能掩盖住金属母体,所以机械加工的要求比在有色涂饰的阳极氧化处理的要低(有色涂饰的阳极处理可获得透明的膜)。釉膜不同于油漆磁层,在于它的重量较小并具有耐火性。

用来进行上釉的电解液是由1.2克/升草酸、8克/升硼酸、1克/升柠檬酸、40克/升草酸钛钪配制的。另件在上釉后需仔细洗滌与着色。

使用混合电解液所制取的釉膜,在质量方面并不次于使用含钛的电解液所获得的。这种釉膜的特点是具有较高的弹性和抗电强度。

在工业中所采用的使用混合电解液的上釉工艺过程分为下列步骤:抛光、使用有机溶剂去油、碱液去油、热水及冷水洗滌、光泽处理、流动冷水洗滌、上釉、洗滌、硝酸液洗滌、流动水及蒸馏水洗滌、着色、洗滌、封闭、干燥、在干净的粗布轮上进行抛光、检验。上釉时使用的溶液由30克/升铬酐和1.2克/升硼酸配成,溶液的温度为 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$,电压为 $40\sim 80$ 伏,电流密度为 $0.3\sim 1$ 安/平方分米,持续时间1小时。

上釉技术方面的最新成就

上釉,也就是在金属表面上熔合各种成份的有色透明或不透明玻璃,它与保护防蚀层达到良好的质量有关。铝表面上釉可提高铝的耐蚀性、耐热性和机械强度,改善零件的外表。涂釉的铝易于加工,可

以进行切割、钻孔、锯缝、弯曲等。釉必须易于熔化,具有较大热膨胀系数和化学稳定性,并须保证与金属的表面能良好地粘着。

工业上使用铅釉已获得良好的效果。这种铅釉具有良好的可熔性和电绝缘性能,耐热性达 350°C 。当在 15°C 的水中进行快速冷却时,铅釉不会裂开,它能牢固地与金属粘结,使制件具有良好的外表。

列宁格勒列索维特工艺所研究出了铅的、非铅的、硅酸盐的和磷酸盐的釉。这些釉可用来对各种价值的与各种形状的大型零件进行涂复。由于磷酸盐釉完全不含有二氧化硅的成份(它被磷酐所代替),所以有特别的意义。磷酸盐釉易于熔化,不加入铅也可制造。

乌克兰斯美拉市机器制造厂使用了一种感应加热装置以代替加热炉,在制造各种管子、锅炉、槽车和其他大型零件时能使上釉的工序自动化。

电 镀 层

为了改善外表,在铝面上可进行电镀。除了为防止机械磨损而使用镀铬方法以外,使用镀铜及镀锡的方法,可使表面具有耐蚀性并易于进行钎焊。使用镀银的方法,可提高接触导电性。在表面上镀黄铜,热压时可提高铝制件表面与橡皮的附着强度。使用镀锌及镀镉的方法可增强螺纹零件的防腐能力。进行电镀时所发生困难的原因是:在铝面上有氧化膜,铝在酸溶液及碱溶液中不稳定,铝与电镀层的膨胀系数不同,存在着内电压,在底金属及沉积物中含有氢气,以及其他原因等。沉积层的质量取决于表面处理的精细程度。建议使用锌处理的方法对表面进行加工。锌处理可获得与底金属结合得很好的锌薄膜,在它的上面可获得任何一种电镀层。

对铝及其合金进行化学镀镍能保证零件在温度 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下工作,且复杂外形的零件表面上的镀层厚度是均匀的。建议使用下列化学镀镍工艺。首先在有机溶剂中除油,然后在10%的氢氧化钠溶液中腐蚀 $5\sim 10$ 秒钟,温度为 $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ 。再把零件洗滌,并在5%的盐酸液中酸洗 $20\sim 30$ 秒钟。可用21克/升的氯化镍、24克/升的次亚磷酸钠、45克/升柠檬酸钠、30克/升的氯化铵以及50克/升的氢氧化铵组成的溶液,进行 $0.007\sim 0.008$ 毫米厚的化学镀镍(这样的厚度能保证镀层没有孔隙)。操作过程在温度 $75\sim 80^{\circ}\text{C}$ 时进行,持续 $50\sim 55$ 分钟。

用电化学方法去除鋁合金零件上的毛刺

在制造鋁合金零件时，去除零件上的毛刺和使去除毛刺的操作达到自动化是很重要的任务，因为目前这些操作基本上是用手工劳动的。苏联金属切削机床实验科学研究所于1959年开始探索使用电化学方法去除碳鋼和低碳鋼零件毛刺的工作。該所用专门仪器对鑄造合金及变形鋁合金 (AJI-4, AK-4, AJI-10B) 进行了研究。电解液用泵通过金属管注入 (金属管系垂直地夹在支架上，并作为阴极)。阴极与試件的間隙用微动螺絲调节。从試件流出的电解液聚集在收集槽里，而后进行分析。已經証实，在使用电解液时，溶液的导电性和合金的化学成份都会影响到效果。应该认为氯化鈉及硝酸鈉溶液是最适于采用的。电解液的选择，不仅必須看金属去除的程度，而且还应根据零件上毛刺的程度。还应估計

到，在其他条件相同的情况下，金属的去除与通过的电量成比例。間隙与金属去除最快速度相适应，在加速电解液流动时可获得最佳值。譬如，电解液流动速度达到 10 升/分时，处理 AJI-10B 合金的最佳間隙为 0.4~0.5 毫米。

为了防止阳极溶解作用所产生的金属的氢氧化物发生沉淀，建議在溶液中加入酒石酸、檸檬酸或其它盐类。这样，溶液不需要过滤或进行离心机处理就可使用。可用效率达 25~90 升/分的电泵輸送电解液。发电机或硒整流器可作为直流电源。

零件的表面处理还取决于阴极装置的选择。使用带有不活动的电极的阴极装置能保証零件与阴极表面之間获得适当的間隙，还能保証电解液的均匀輸送与流出。当使用一个设备对几种小型尺寸的零件进行加工时，如系大批生产，使用电化学方法去除毛刺是非常有利的。

(下接第 50 頁)

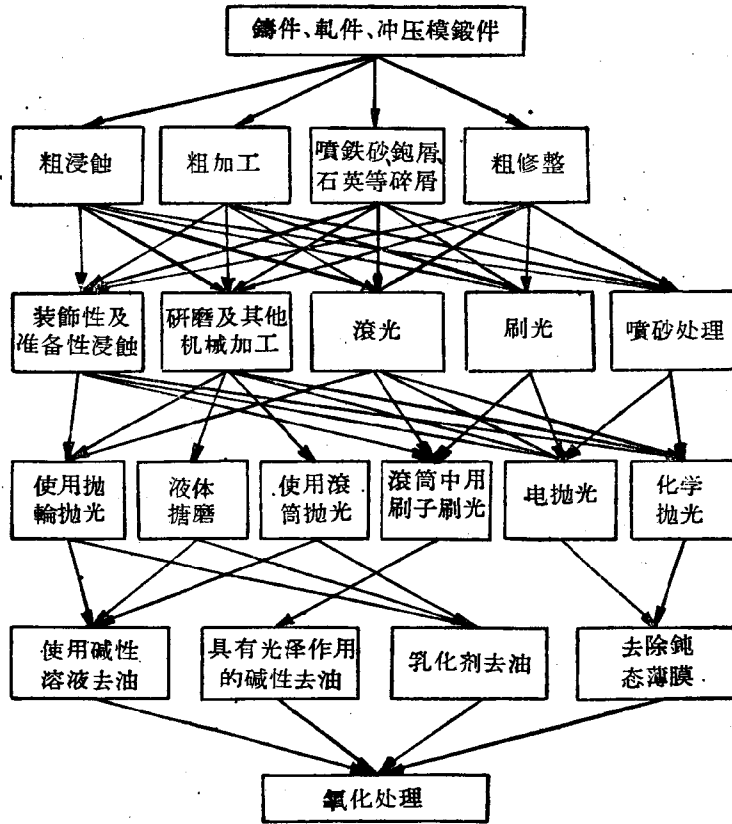


图 1

鋁的防护裝飾薄膜

М. П. Грачева А. М. Гинберг

鋁的不透明氧化薄膜(釉膜)具有較高的抗酸和抗碱性、高度的耐蝕性和高度的介電性能,并可供裝飾使用。这种防护层在仪器、机械制造和日用品生产上都广泛地使用着。

釉膜一般是用含鈦盐的电解液形成。大家知道,使用鉻酸电解液可获得半透明或有时不透明的薄膜。在鉻酸的电解液中按照一定条件增加硼酸,薄膜的质量就会大大提高,且能与用含鈦盐的电解液制成的釉膜相媲美。

上釉的工藝过程如下:拋光、用有机溶剂去油、用布片擦拭、裝在挂具上用碱液去油、热水冲洗、冷水冲洗、光澤处理、冷水冲洗、上釉、冷水冲洗、蒸餾水冲洗、着色、冷水冲洗、封閉处理、从挂具上卸下、干燥、在清潔的拋輪上拋光、最后进行檢驗。

拋光 鋁在上釉过程之前一般不需要預先进行精細的拋光。如果必須进行拋光时应使用高质量的拋光膏,最好使用氧化鋁和滑石等制成的白色膏剂。

使用有机溶剂去油 制件的表面在进行处理以前必須精細地清理,因此須浸入有机溶剂——汽油、煤油或白节油中,然后使用柔軟的毛刷和布片进行擦拭。

裝在挂具上 挂具可使用純鋁、AMГ 和 AMII 合金制造。挂具必須保証与零件的可靠接触,且接触面保持最小限度(因为接触面是不可能产生氧化膜的)。

碱液去油 对于未曾拋光的零件,建議使用每升含 10 克氫氧化鈉、50 克磷酸三鈉和 5 克硅酸鈉的溶液进行去油。溶液的温度必須为 60~70°C,持續時間 2~3 分钟。

預先已进行拋光的零件,其去油工作建議使用不浸蝕鋁表面的含有 10~15 克/升磷酸三鈉和 5~10 克/升 OII-7 乳化剂的溶液。溶液的温度为 80~100°C,持續 5~15 分钟, pH 为 5.5~8.5。

在去油以后,零件先放在热水中冲洗,再放在冷水中冲洗。

光澤处理 进行光澤处理是为了消除零件表面在去油时所形成的淺灰色薄层。处理时使用 30%

的硝酸液,温度 18~20°C,持續時間为 1~2 分钟。

AMГ-7 鑄件的亮澤处理必須使用濃硝酸液,持續時間 0.5~1 分钟。

上釉 电解液由 30 克/升的鉻酐及 1~2 克/升的硼酸組成,并用自来水配制,温度为 45~50°C。另件在电解液中的持續時間为 1 小时。以 AO, AII, AII-1 型鋁制成的另件,其处理过程如下:

先把制件挂在阳极棒上,5 分钟内使电压达到 40 伏,采用的电流密度为 0.4~0.5 安/平方分米。30 分钟以后,电压增至 80 伏,电流密度增至 1 安/平方分米,再处理 30 分钟。电解液的温度不应超过 50°C,因为过热会使薄膜的质量变坏。

AMГ 和 AMII 合金的处理方法也大致相似。对于 AMГ-7 型和阿維阿尔輕合金鑄件,处理过程是在温度 40°C 下分阶段电压进行。为了获得厚度为 10 微米的薄膜,第一次持續時間为 50 分钟,第二次为 90 分钟。

阴极采用不銹鋼。电解液在工作过程中不断蒸发,必需不断地补充。加工 1 平方米表面的鉻酐消耗量为 10 克。

着色 着色前,另件必須先在冷流水中冲洗,而后在蒸餾水中冲洗。

充分洗淨以后,应立即把另件放在有机染料的水溶剂中着色,否則薄膜对染料的吸收能力会随着時間逐漸减弱。

着色工作在室温下进行,也可将温度升至 50~70°C。着色时的持續時間应根据所要获得的顏色濃度而定。

染料的 pH 对着色的质量影响很大,可使用醋酸加以調整。染料的消耗和为此所需要的条件列于表 1 中:

封閉处理 施行这一操作,是将薄膜上的孔隙封閉起来,使染料在薄膜上固定。封閉处理是在蒸餾水中进行的,即把着色后經過仔細冲洗的零件装入盛有煮沸的蒸餾水的槽中,持續 30 分钟。

在温度 100°C 的烘干箱中进行烘焙。

在带有石腊的清潔的粗布拋輪上进行拋光。

表 1

染料名称	濃度 克/升	着色时的 温度 °C	持續 時間 分	染料的 pH	顏 色
直接耐光甸 子青	2	50~60	5~10	7~8	深青色
酸性茜素紅	3	50~60	10	5~5.5	土紅色
二藍光酸性 鉻紅	2	50~60	10	5.5~6.0	磚紅色
制革用二紅 光酸性鉻紫	2	50~60	5~10	7~8	紫 色
黃光酸性鉻綠	5	50~60	15	7~7.5	綠 色
酸性猩紅	4	50~60	5	7~7.5	紅 色
酸性鮮藍 (100%羊皮用)	2	50~60	15	7	藍 色
二黃光橙	1	50~60	3~5	5~6	暗黃色
金 黃	2	50~60	15	7~8	淡黃色

着色得不好的零件可使用50%的硝酸液进行脫色。零件相继在冷流水和蒸餾水中冲洗以后就可再染所需要的顏色。

为了从挂具上和从已报废的零件上退除氧化膜,可使用30克/升的氫氧化鈉溶液,温度为60~70°C。

产生半透明的氧化膜仍是质量低劣的电解液的主要特征。这种氧化膜的产生,可以証明电解液含有大量的硫酸或三价鉻。由于电解液很便宜,且配制简单,所以当有害杂质聚积时,应把电解液更換。

(陶永南譯自《Машиностроитель》,
No. 5, 1961)

光学机械零件的阳极氧化处理

三井再男

前 言

在战后光学工业的迅速发展中,材料及表面处理部門虽然也有了相应的进步,但由于鋁材使用的增加,对阳极氧化处理技术的要求就显得更为突出了。

以日本标准照相机公司而論,由于提出輕便化及其它要求,現在照相机和电影摄影机镜头以及大型电视機镜头等另件都尽可能采用鋁来制造,这从开始摸索迄今已有十年。阳极氧化处理技术的进步是显著的,但这里仅对这一阶段的情况,对高級精密摄影机一类的机械另件所采用的鋁材与阳极氧化处理有关的实例,以及对阳极氧化处理的现状作一简单的闡述。

鋁材的选择及阳极 氧化处理法

回顾最初采用鋁材的情况,当时尽管人們对于用鋁代替其它材料来做光学机械的另件怀着强烈的愿望,但并未获得进展,原因不外以下几点:

(1) 一般人总认为鋁是一种易腐蝕的金属,尤其是光学机械专家們更有这种看法;

(2) 日本国产鋁材的供应不能滿足需要;

(3) 特别是鋁合金材料的阳极氧化处理技术比較落后;

(4) 对于鋁材的机械加工,技术經驗还很缺乏,因而缺乏信心;

(5) 材料强度极限不够稳定。

所以过去对鋁材的使用只限于压鑄和一般鑄造方面,对于純鋁板、鋁箔、鋁綫等的采用还比較少。镜头壳体以及摄影机的另件多半采用黃銅,要求高强度的另件則采用青銅和鋼材等。鋁材的采用,首先是在代替黃銅另件的研究上。

当时,为了消除顾虑,在原材料制造厂的配合下曾試制出各种不同規格的鋁合金棒料及板材,比較主要的有如下述:

棒料……11S, 14S, 17S, 24S, 52S, 56S, 61S, 75S,

板材……3S, 17S, 24S, 56S, 61S。

表面处理法包括了硫酸、草酸、鉻酸等各种阳极氧化处理和化学处理、染色、电鍍等。参考了国外摄影机生产的情况,对不同气候条件作了調查,得出了用于高級精密摄影机的鋁材的若干結論。这些結論是:

(1) 考虑到用于镜头壳体的管状及棒状材料应具有的良好可切削性、耐腐蝕性以及良好的形成阳

极氧化膜的性能,因此最好采用 56S 型硬质材料;

(2) 所用的板材应为 56S 型软硬适度的硬材料,但有时也可用 52S 型材料;

(3) 75S 型和属于硬铝合金系的 11S, 14S, 17S, 24S 型材料的耐腐蚀性不够稳定,因此还不能全面采用,尤其是对要求高强度的地方采用 17S 和 24S 型材料在进行表面处理时尚需特别注意;

(4) 在阳极氧化处理方法中,以具有良好染色性和调色性的硫酸氧化法为最好,用 56S 型材料按此法进行阳极氧化处理可获得本色的氧化膜;

(5) 对表面硬度要求特别高时,所用的阳极氧化处理电解液应为 10% 左右的低浓度(重量比)硫酸;

(6) 如果仅为了获得黑色或白色的表面,各种表面处理法都可以采用,然而对要求具有耐腐蚀性和表面硬度高的另件,则以采用阳极氧化处理法为最好;

(7) 硅铝合金、罗特尔铝合金(Lautal)等铸件(包括压铸件)以及在使用特硬铝系材料时,在阳极氧化处理后可能会产生氢氧化铝粉末,因此常用重铬酸盐进行封闭处理。

由此可见,镜头壳体部分和摄影机的其它另件逐渐都可用铝来制造,所以除了应采用阳极氧化处理方法作为一种主要的表面处理外,也必须以适当地选择材料作为前提。只有在阳极氧化处理技术有了很大的发展时,光学机械才有可能更广泛地采用铝材来制造另件。

光学机械另件进行阳极氧化处理的实例

光学机械另件所用的材料大体上是管材、棒料、板材以及包括压铸件在内的铸件等。压延材一般是采用 56S, 52S 等铝镁合金,铸件则多系硅铝合金和罗特尔铝合金系材料,经过化学处理或阳极氧化处理和进行涂敷表面处理后才使用。高级摄影机另件进行阳极氧化处理的实例如下。

1. 摄影机的胶卷压板

这种压板从前是用黄铜板制成的,黄铜板上须镀黑镍。但是因为它经常把胶片擦伤,同时为了减轻重量,后来就改用 52S 型板并进行了阳极氧化处理,经使用结果证明确实获得了良好的效果。在阳极氧化处理后形成的阳极氧化膜具有一系列的优点,如:可以染成黑色,氧化膜表面硬度高,在封闭处

理后用絨布轻轻揩拭便可闪闪发光,氧化膜厚度很均匀。

2. 镜头壳体另件

各种镜头的壳体另件,一方面轻便化的要求非常迫切,另一方面在技术上却有很多困难。这个问题在利用上述 56S 型硬质材料并经过阳极氧化处理之后便获得了解决。在这之前,镜头壳体外部另件是用黄铜制成的,并且采用金刚石进行刻度,然后镀硬铬(对一部分特别需要黑色表面的另件,则在镀黑镍后进行涂敷表面处理)。

过去为了提高摄影机的摄影能力,也曾想到要把镜头壳体外部另件处理成黑色或黑白混合色,但这一课题只有采用铝材之后才迎刃而解:需要黑色的另件,可利用金刚石在 56S 上刻出刻度后,再进行阳极氧化处理;需要白色的另件,可先把光泽去掉,再进行阳极氧化处理。

镜头壳体的内部另件过去一向用黄铜镀黑镍的办法,需避免反射的地方则用涂敷来消除光泽。采用了 56S 铝材,不仅在消除光泽之后就可进行阳极氧化处理,并且由于可以染成黑色便省去了涂敷处理工序,从而降低了成本,提高了产品质量。

3. 摄影机另件

除前述两种另件之外,还有很多另件,只要在设计上经过充分考虑,都是可以采用铝材来制造的。压铸铝虽然从前已经有所应用,但由于应用范围的扩大,有时在化学处理或阳极氧化处理后,有些地方还必须进行涂敷处理。小型另件多系采用 56S 型铝板和铝棒制成,但用于外部的另件应按照镜头壳体另件一样进行处理,用于内部的另件则在阳极氧化处理后也多半染成黑色。摄影机里面的一些另件是用 56S 硬质板材制成的,并在化学处理后作涂敷处理。近年来,印刷牌子采用阳极氧化处理的也逐渐多起来了。

光学机械另件的阳极氧化处理实质

光学机械另件采用阳极氧化处理方法如前所述,要分别选择适用的便于大量生产的铝材。但是问题并不止于此,而是要同时解决露在外面的不加涂敷处理即行使用的部分,包括镜头壳体和胶卷压板在内。从高级摄影机来讲,它的外露另件应该是非常美观的,如果有一点斑痕或伤斑,就会影响商品价格。因此,当采用阳极氧化处理时,其表面应具有极

高的硬度,同时还必須彻底染成黑色。为此,如果采用了具有良好阳极氧化处理性能的56S型鋁材,可以利用染色性能高的硫酸阳极氧化法进行处理。但由于要求表面硬度較高,便不得不采用前述低濃度的硫酸电解液,而这样一来产量就很成問題,因为低濃度电解液往往使染色能力减低。高濃度电解液也曾試用过,結果因为达不到所要求的硬度标准而放弃。如所周知,使用的硫酸电解液的濃度及温度愈低,阳极氧化层的孔隙就愈小,組織亦愈紧密,虽然因此硬度会增高,但同时也容易使染色能力变弱,染黑色更有这种傾向。以实用为目的来考虑,硫酸的濃度应在10%范围内,电解液温度則以20°C为标准。但即使如此,还必須采取后面要讲的电解液成分、电解情况、操作条件等各种管理上的措施,并改善各种技术和設備条件。随着低濃度硫酸电解液的采用,一系列技术上和管理上的有效方法已經被創造出来。这些方法已成为目前进行高級摄影机阳极氧化处理的中心,它們可使整个阳极氧化处理技术水平向前推进一步,生产出大量的經過阳极氧化处理的优质摄影机另件。除此以外,为了防止其它材料混入車間,应建立材料管理制度;为了防止第一工序遗留下来的污物、伤痕、腐蝕等情况的存在,应采取必要的措施;同时还應該看到,加工面上的刻度加工技术也有着极重要的意义。目前,对所有这些方面已經积累了一些經驗,現在把一些要点加以說明,首先列述的是主要的阳极氧化处理工序。

1. 镜头壳体刻度另件

装挂具——三氯代乙烯去油——稀碱液去油——用水清洗——阳极氧化处理(包括阴极处理)——用水清洗——淨水噴淋——染黑色——用水清洗——淨水噴淋——干燥。

2. 胶卷压板

装挂具——三氯代乙烯去油——稀碱液去油——用水清洗——阳极氧化处理(包括阴极处理)——用水清洗——淨水噴淋——染黑色——用水清洗——淨水噴淋——淨水封閉处理——干燥——擦亮。

3. 为消除光澤进行阳极氧化处理的另件

装挂具——三氯代乙烯去油——磷酸溶液洗滌——用水清洗——去除光澤处理——用水清洗——阳极氧化处理(包括阴极处理)——用水清洗——淨水噴淋——[染黑色——用水清洗——淨水噴淋]——淨水封閉处理——干燥。

有[]号者用于黑色另件,无[]号者用于无色另件。

4. 鑄造及压鑄另件

装籠——三氯代乙烯去油——装籠(有时在阳极氧化处理前进行)——硝酸浸漬——用水清洗——苛性鈉浸漬——用水清洗——硝酸浸漬——用水清洗——阳极氧化处理(包括阴极处理)——用水清洗——淨水噴淋——[染黑色——用水清洗]——装籠——鉻酸盐封閉处理——热淨水清洗——干燥。

有[]号者用于黑色另件,无[]号者用于无色另件。

其次,再把这种阳极氧化处理的注意事項及存在問題叙述如下:

1. 氧化处理前的预处理工作

利用低濃度电解液,特别是对用金剛石刻度的另件进行黑色阳极氧化处理时,如果去油不彻底,将使染色不良或易于損坏质地,因此另件在去油后还必须加热,用稀碱液作短时间的浸漬,并且使其上下移动。此外,由于另件在电解液中事先給以反极处理使获得阴极电解洗滌的效果,因此得以进行彻底的最后洗滌处理,使其达到易于进行阳极氧化处理的状态。

消除光澤时,在三氯代乙烯去油后,須利用常温磷酸洗滌液洗淨,以去除极薄的氧化鋁膜,然后利用氫氟酸溶液作消除光澤处理。

2. 阳极氧化处理

装挂具的另件在去油后,应先在电解槽里进行阴极处理,然后再进行阳极氧化处理。硫酸的濃度如前所述是10%(重量百分比),鋁离子濃度的允許限度是10克/升。硫酸电解液在电解过程中往往有硫酸雾飞揚于工作場地,因而在电解液内应加表面活性剂,使其产生泡沫层,以防止硫酸雾的飞揚。但电解液中如存在分解生成物和其它污物,将影响染色性能,因此必須利用过滤器过滤,再用攪拌机攪拌,并使經過过滤的溶液保持清洁。

把溶液温度保持在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 范围内,是利用低濃度溶液的一个重要关键。利用一只将冷冻机与加热装置連接起来的自动調温器,就可以完全达到上述温度范围。此外,还应极力避免电解液上下层的温差。

电流密度是利用简单电流密度計来使其保持在1安/平方分米的,因此應該注意到由于材料性质的不同对所产生的电压也将不同的問題。

56S及52S型鋁材的电解時間,包括染黑色处理,一般为50分钟左右,不进行染色只需20分钟左右,而鑄件及压鑄件則为40分钟左右。

3. 染色及最后加工

經阳极氧化处理过的另件，須充分水洗后再投入染色溶液中染色。最近已研究出一种很好的用作氧化膜染色的染料。这种染料染色力强、无沉淀、不退色、耐热性强，在染色后用淨水噴淋，但必須进行干燥，否則会出现染色漬斑。根据不同另件采用不同染料是必需的。例如瑞士生产的一种染料，染色时的 pH 为 4~4.5，温度为 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ ，时间为 30 分钟，并利用空气攪拌。调节 pH 最好是用醋酸等有机酸类。对于需要表面光滑的另件以及容易有手指印痕的另件（如进行白色阳极氧化处理），应利用淨水作封閉处理，而对于那些硬铝。罗特爾鋁合金和硅鋁合金等易腐蝕的另件，則是利用 40 克/升的重鉻酸鈉在 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ 温度和 10 分钟的处理规范下进行封閉处理。

4. 阳极氧化处理的操作規程

电解液的处理是按照操作标准所規定的方法和时间进行的，包括电解液的分析、測定、准备操作记录图表、电解液成分的补充和更換电解液等工作。除了氫氟酸等以外，大多数是作現場简单的滴定分析。一般操作记录图表是记录硫酸濃度、鋁含量、染料濃度及染料的 pH 值等。

其次，应充分注意設備的管理，設備的維護和檢修都要根据所定規程进行。对主要机械如冷冻机、冷却水循环泵、过滤器、空气攪拌机、水銀調温器等，对給油及电气系統調整，都应特别注意采取預防性措施，以防发生故障。此外，pH 高的純水将

损坏阳极氧化膜，因此采用时应特别注意。

虽然一般是根据另件及材料的性质分別采用不同的处理方法，但为了避免在复杂的操作过程中发生錯誤，必須有一套操作規程，明确預处理及后处理的工序应该分为若干道，并規定其代表符号，再根据裝卸挂具的方法和阳极氧化处理的规范，对各种另件分別标以一定的符号，分別标明按不同另件而进行的不同工序的代表符号等。

技术管理作得适当能防止发生事故。目前看到的产生故障的主要情况有：氧化膜被溶解或軟化，有染料漬斑，局部染色不良，有干燥漬斑，出现干涉色或偏紅色調，有气泡，染色不充分，甚至沒有起到阳极氧化处理的作用等。此等缺陷的产生原因在操作規程里都有明确的說明，此处从略。

结 束 语

上面所述的是高級摄影机和光学机械制造部門应用阳极氧化处理方法的概况。

阳极氧化处理方法的大量生产技术不仅是阳极氧化处理本身的技术問題，并且应包括电镀技术和管理技术在內的綜合性技术的发展。今后，生产率要进一步提高。目前試用的部分鈦制挂具的扩大范围，在阳极氧化处理各工序之間实现自动化等，都应作为进一步研究的課題。

（侯立生譯自《金屬表面技术》1960年第10期）

鋁合金鍍鎳新法

James T. N. Atinkson

引 言

根据 Burgess, Hambuechen 两氏的理論，鋁在酸性电解液中直接鍍鎳的可能性，在早期的书刊中已經提到，但目前仍为工作者及評論家所忽視。简单地說，这种方法是对在正常研究条件下容易造成鋁合金腐蝕的一般酸性电解液作一种改进。

此方法的特点在于不需經鋅酸盐或其他复杂的預处理而能得良好的鍍层。鋁上的氧化层可在稀酸液內清洗时溶解，剩余的氧化层可在酸性电解液中

在电镀初期的阴极化处理时除去。

鋁 上 鍍 鎳

过去所研究的最好电解液，配方中含有硫酸鎳、氟硅酸鎳和硼酸，pH 为 2.7 左右。由于氟硼酸盐和氟硅酸盐十分类似，并且后者在一般电镀特性上优于前者，因此就发展了一种类似的氟硼酸电解液。

氟硼酸盐电解液加上少量的氯化物就能非常有效，这一点很快就明确了。于是对决定該电解液的工作范围作了大量的工作。而且，按阴极要求选取

的成份对阳极的均匀溶解亦很合适。

电解液成份如下：

	最佳值	容許值
結晶硫酸鋁	200 克/升	100~400 克/升
結晶氟硼酸鋁	66 克/升	132~133 克/升 ^①
結晶氯化鋁	1 克/升	0.25~1 克/升
硼酸	20 克/升	10~40 克/升
pH 值	1.0	0.9~1.5
工作温度	60°C	50~70°C

硫酸鋁和氯化鋁結晶为試剂級含六个結晶水，氟硼酸鋁为一純淨結晶体，最佳配方中总含鋁量为 68 克/升，pH 值可用硫酸或碳酸鋁調节。配方中各种成份的功能如下：

硫酸鋁和氟硼酸鋁供給必需的鋁含量及导电离子。濃度的极限决定于外部因素——两种鋁盐中任一种的含量如达到极限值，由于溶解度的关系就使另一种不能达到它的极限值；而过低的盐濃度仅容許很小的电流密度。在鋁件电镀时，氯化物濃度应严格掌握，以控制电解液对鋁及其氧化物的侵蚀性。硼酸能改善电解液 pH 值在工作时的稳定性。

最佳范围以外的很多类似配方亦是可用的，特別当所用的药品很純时。十分純淨的氟硅酸盐显然可以代替氟硼酸盐，一般純度的材料則会造成困难。在任何情况下，电解液如很快变成凝胶便不能再用。可用來代替氯化鋁的其他卤化物很多。最佳配方如在 pH 为 4 时即不能正常工作，此时必須采用通常鋁上电镀所用的預处理以提高附着力。

电解液杂质及其控制

在本方法中，原材料的純度甚为重要，电解液的补充应使用去除离子的純水或蒸餾水。普通級的氟硼酸鋁和硫酸鋁，通常含有多量氯化物和銅，需加特殊处理。氯化物可用硫酸鋁使之沉淀而除去，或者通过分析測定其含量，在加入氯化鋁时扣除。銅及其他重金属的去除，可用低电流密度的长时間电解方法，或使之沉积在碎鋁片上。电解液对銅的敏感性很高，因此最好將鍍槽附近的銅匯流排等鍍上鋁。

硝酸盐虽然在使用的药品中一般并不存在，但如进入槽內將使工作发生故障，因此应加避免。低电流密度的长时間电解可糾正含有硝酸盐的电解液。加入糖精和硫酸十二烷基鈉等附加剂对电镀特

性能起預期的作用。用活性炭处理可去除有机杂质，在过滤时使用賽璐珞比用矿物过滤器效果好。

鋁上鍍鋁的工藝过程

虽然唯一必需的預处理是在磷酸三鈉及碳酸鈉各为 3% 的溶液在中在 60°C 时作不超过 2 分钟的浸入化学处理或阴极电化学处理，但在某些情况下再作其他处理也是有益的。通常可先将鋁合金用有机溶剂蒸气去油，然后再用稀液处理。在此道工序中，鋁合金和硷溶液將起化学反应，并要求所起的反应最大，以取得沒有腐蝕渣的表面。如产生腐蝕渣，应將其除去，可用稀硫酸浸漬或用毛刷刷去。如鋁合金中含有銅，則腐蝕渣的生成很快，此时最好將另件在初次硷液及硫酸处理后重新放在稀硷液中处理 10 秒钟，再用水洗后即行电镀。

在鋁合金上最初的电流冲击是用上述最佳配方在 30~40 安/平方呎，60°C，約 1 分钟时間中完成。此后，电流密度可增加至攪拌等条件所規定的极限。在冲击期間有少量气体产生。在沉积 0.3 密尔^②的过程中，阴极效率接近 100%，阳极效率亦接近 100%。

电解液对試驗过的几种鋁合金都能很好地直接鍍鋁，如商品純鋁 5052，6061，7075 和許多用于特殊目的的試驗合金；对含有 13% 硅的鑄造合金初步試驗結果亦很滿意。

一般鍍鋁过程

在电镀其他材料或在鋁上經冲击后的鍍层上进行加厚的过程中，沉积速度可以很快。对簡單零件获得优良电镀的最高电流密度为 750 安/平方呎，这除电解液性质以外，主要与攪拌情况、零件导电性和可供使用的电压有关。此电流密度接近任何已知鋁电解液的最大沉积速度，且亦适用于电鍍。电解液在长期使用中都很稳定。

直接电镀对鋅、軟鋼、不銹鋼和黄銅等都是适用的，仅需經過合适的清洁处理，而对不銹鋼則还不需进行活化处理。鈦不适于直接电镀。强酸性电解液直接电镀对鋅及軟鋼都很合适。不同材料的零件經电镀后在實驗室中作 12 个月的試驗，証明抗大气性能是良好的。許多鍍有 1 密尔厚鋁的船用鋼零件亦經過了短时間的試驗，說明这种鍍鋁方法有很广的适用范围。

① 原文为 132~33 克/升，恐誤——譯者注。

② 按 1 密尔等于千分之一吋——譯者注。

鍍層的附着力

鋁上鍍鎳層的附着力會定量地加以測定，其他基體材料上的鍍層亦有良好的質量，這可從定量試驗和腐蝕性能得到證明。進行附着力試驗的典型試樣是 0.3 密爾厚的鍍鎳層。

鋁上鍍鎳在鍍後不加處理的狀態下，具有的附着力至少為 4,000~5,000 磅/平方吋的搭焊抗剪強度。由於此強度與焊料的極限強度非常接近，因此已着手研究範圍更廣的試驗方法。在改進的試驗方法中，最簡單的一種採用的是軟焊料搭接，試驗時放在干冰-丙酮混合物中。這種試驗方法的範圍可超過 10,000 磅/平方吋，其極限一般不超過 12,000 磅/平方吋。

這種改進後的試驗方法肯定了電鍍試樣的附着力範圍，至少為 4,000~5,000 磅/平方吋，並可加以熱處理。最有效的熱處理過程為在 500°C 下保溫 10 分鐘，再進行淬火。熱處理後金相組織檢查可看出薄薄的一層擴散層為 Ni_2Al_3 。熱處理試片的附着力超出試驗方法的極限，其典型的抗剪強度至少為 10,000 磅/平方吋。定量試驗並未顯示出未經處理或經熱處理的試樣有附着力不好的現象。

鋁件鍍鎳的腐蝕試驗

鍍有 1 密爾鎳的 2S 鋁合金和工作於高溫水中的鋁合金試樣，分別在 350°C 的靜止不動和流速為 20 呎/秒的純水中進行試驗。鍍過的鋁件比不鍍的鋁件在防腐性能上提高了很多。電鍍層中的孔隙或可能發生的麻斑，似乎是破壞的主要原因。在大多數情況下，只要孔隙深達鎳鋁接觸面，腐蝕即很快地在接觸面上擴展。所以，雖然此法電鍍有良好的特性，但在選用上並不優於化學鍍鎳，因為後者不會發生孔隙。

結果討論

本文所介紹的鍍鎳方法，對試驗室規模的多種應用具有很好的適用性，作為一種在高純鋁合金上電鍍的方法是異常優越的。對鋁合金直接電鍍效果亦很好，因為電解液不需改變即可產生初期的電流衝擊和隨後的快速沉澱，並且可對包括軟鋼和不銹鋼等在內的其他各種材料直接進行電鍍。本方法的主要缺陷是對鎳含量需加以異常精確的控制。示范性車間試驗目前正在進行，以求證明試驗室規模的試驗結果是否可用於較大設備。

附錄

分析方法

為實行經常性的控制，鍍鎳電解液的現有分析方法須作若干改進。下面是一些新研究出來的分析方法。應該指出，鎳含量是一個決定性因素，而其他成份的含量則可有較大的範圍。下面係主要成份的分析方法，不包括對可能含有的成份的分析方法。

分析鎳、硼酸、氟硼酸及氟化物以及硫酸鹽需分別取樣。

1. 鎳

全部鎳含量用二甲基乙二醛肟沉澱的方法測定。

方法：

將 10 毫升試樣稀釋至 250 毫升。精確吸取 10 毫升，放入 400 毫升燒杯內，用 5 毫升濃 HCl 使之酸化，並稀釋至約 250 毫升（如預計其中有鐵，可加入 5 克檸檬酸）。加氨水使之鹼化，加溫至 80°C，在攪拌下加入 1% 的二甲基乙二醛肟 20 毫升。在蒸汽中加熱 30 分鐘，在試驗確定已全部沉澱後，用已稱量的中等孔度的燒結玻璃坩堝過濾，用熱水洗，在 110°C 下干燥 1½ 小時，冷卻後稱重。

計算：

$$Ni(\text{克/升}) = \text{化合物重量} \times 0.2031 \times 2,500$$

2. 氟硼酸鹽：

由 Willard 和 Winter 兩氏所提出的氟化物測定方法可用作氟硼酸鹽的測定。氟化物用蒸汽蒸餾呈矽酸形態，蒸餾物的等分量再用硝酸鈦測定。

試劑：

- (1) 標準氟化鈉溶液 (N/10)
- (2) 硝酸鈦溶液 (N/10)
- (3) 緩沖溶液 (9.48 克氯乙酸，2 克 NaOH，加水至 100 毫升)
- (4) 水溶指示劑 (0.05% 茜素磺酸鈉)
- (5) NaOH 溶液 (2%)
- (6) HCl 溶液 (N/10)
- (7) 濃硫酸
- (8) 乙醇指示劑：(一) 氧氯化鋯 (Zirconium Oxychloride) 0.15 克/50 毫升水溶液；(二) 茜素紅——將 1 克茜素磺酸鈉溶解在 100 毫升乙醇內，過濾後再加 150 毫升乙醇。

需用時將三份(一)及二份(二)混合。

儀器：見圖 1

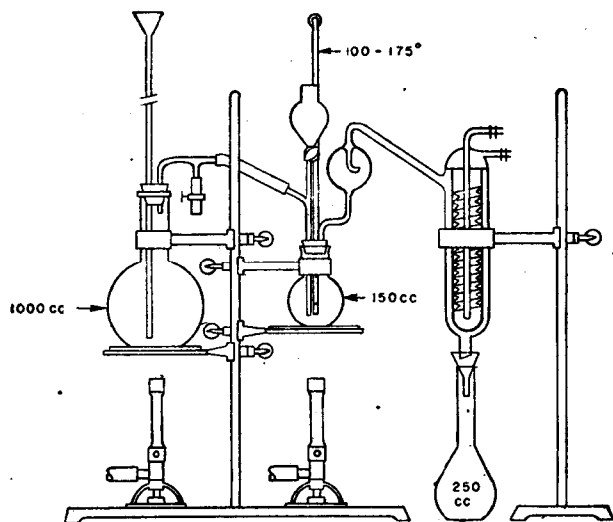


图1 氯化物蒸馏装置(系按 Willard 和 Winter 两氏的方法改进的)

方法:

吸取 2 毫升标准镍电解液至蒸馏烧瓶内, 加 15 毫升蒸馏水后将其固定在蒸馏器上。当支管打开, 有蒸气出现时, 即加入 20 毫升浓硫酸并升温至 135°C。关住支管再升温至 180°C。收集将近 200 毫升的蒸馏物, 试验一下蒸馏是否完全, 其方法是在最后收集的 10 毫升蒸馏试样内加入数滴乙醇指示剂, 如转为黄色, 即表示氯化物未全部蒸馏, 应继续蒸馏。将蒸馏物稀释至 250 毫升, 精确吸取 50 毫升至容量瓶内, 加入 50 毫升蒸馏水, 8 滴乙醇指示剂, 以稀释的 NaOH 及 HCl 调整其酸度, 直至开始出现粉红色为止。加入 1 毫升缓冲溶液, 用硝酸钍溶液滴定至初次出现永久的粉红色。再加二滴指示剂使颜色变化得更显著。再作空白滴定。

硝酸钍的标定是以 10 毫升氯化钠溶液稀释至 100 毫升, 加 1 毫升缓冲溶液后滴至终点。

$$\text{氯硼酸(克/升)} = \text{Th(NO}_3)_4 \text{ 毫升数} \times \text{当量浓度} \times 54.26$$

3. 硼酸

硼酸的测定按 Serfass 等所提出的方法进行, 但有必要对不含硼酸的标准镍电解液作一次空白滴定。

4. 氯化物

由于电解液中的氯化物含量较少, 故其测定较其他成份更为重要。测定的方法很多, 最好的方法是在去除镍以后用典型的 Volhard 滴定。

方法:

在 100 毫升电解液中加入约 10 毫升的 15% 氢氧化钠溶液(直至呈硷性), 加热, 并稍加入一些纸浆以助其凝结。冷却后稀释至 1,000 毫升, 并使氢氧化镍沉淀。在 50 毫升的澄清液中加入 5 毫升的 6N 硝酸及过量的标准硝酸银。加入 2~3 毫升硝基苯使氯化银凝结。加入 1 毫升指示剂(20% 硫酸铁钾溶液), 用标准硫氰酸钾将过量的硝酸银滴回。

计算:

$$\text{氯化物(克/升)} = \text{AgNO}_3 \text{ 净毫升数} \times \text{当量浓度} \times 7.093$$

5. 硫酸盐

硫酸盐测定可用与氯化物测定时所使用的同一澄清液试样。

试剂:

- (1) 浓盐酸
- (2) 铬酸钡 13 克加 40 毫升浓盐酸, 加水稀释至 500 毫升。

(3) 硫代硫酸钠——N/10;

(4) 淀粉指示剂。

方法:

取 5 毫升在测定氯化物时所准备的澄清液; 加 10 毫升酸性铬酸钡溶液, 微热, 加氨水使之砷化至有黄色铬酸钡出现。冷却, 过滤, 用温水洗涤。在滤液中加入 10 毫升浓盐酸及 0.2~0.3 克碘化钾。产生的碘用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色。加 3 毫升淀粉指示剂, 继续滴至蓝色消失。在以上步骤后作一次空白滴定。

计算:

$$\text{SO}_4 \text{(克/升)} = \text{硫代硫酸钠毫升数} \times \text{当量浓度} \times 64.04$$

(王恒福译自 «Plating», No. 5, 1960)

滾 鍍

F. J. La Manna

滾鍍在美國是從二十世紀初開始，當時使用的是半只粗制木桶，好似近代斜式滾桶的雛型。這些滾桶固定在鑄鐵支架上，傾斜成 45° 角。陰極固定在桶底的鐵板上，與桶外的整流圈相連接。水平式滾桶到20年代才出現，由於它部分浸在溶液中，故效率十分低。

迄今，傾斜式和水平式仍然是滾鍍的兩大主要類型，當然有不少的改進已經使它們的用途更廣和效率更高。水平式滾鍍槽^①對於大負載是最常用的，而且能夠滾鍍多種不同形狀的零件。桶體用耐酸和不吸水的材料做成，有些還能夠承受溶液的沸騰溫度。齒輪、緊固棒和其他外部零件亦由同樣材料做成。根據被鍍零件的大小，桶體鑽有不同尺寸的孔。

傾斜式滾鍍槽^②亦由穩定性很好的材料做成，例如塑料粘結的玻璃纖維、硬橡膠、聚氯乙烯、有機玻璃（聚甲基丙烯酸甲酯）、酚醛層壓板等等。桶的各側面鑽有通孔，裝在桶底上的陰極接觸一般由金屬圓盤做成。多數類型的滾桶，裝有能夠很方便地取下來的手柄，或者由齒輪傳動的軸造成傾斜，以使桶中的水流回槽中。這些滾桶可用人力放到鄰近的清洗槽中或在傾側後將零件倒入籃中。許多小型滾桶可以適當地排放在一只槽中。

另外一種特殊形式的滾鍍槽，是具有無孔桶壁的浴盆式或傾斜桶^③。電鍍液系全部裝在槽中，陽極則剛巧懸在溶液水平面之下。該槽一定要與垂直方向成一個角度進行旋轉，不然零件將不能適當地翻滾。傾斜角度越大，零件活動愈激烈，直到某一程度為止。傾斜角度向水平方向的增大，將使溶液自槽中濺出的危險增加，同時亦使陽極面積大大減少。除安裝一只蓄水槽使溶液經常循環外，這類滾鍍槽的最大缺點是溶液中金屬含量的迅速降低和pH值的急劇增高。

一般地講，傾斜式滾鍍槽能使小零件翻滾較均勻，加料和出料也較容易，並能節約勞動力。水平式滾鍍槽較適於加工各種不同形狀和尺寸的零件，最

近某些革新也使得加料和出料較為容易。它們還可用於極小零件的電鍍而不致損失，並且具有較高的單位面積生產能力。

滾鍍的優缺點

只要使用適當，滾鍍是最令人滿意的，因為它免除了掛具、銅綫、夾具和操作中所需相當大的勞動力。因此比用固定槽能顯著地節省勞動力，產量也高。在質量方面，對附着力、連續性和空隙度並無影響，對不規則表面上的鍍層的均勻度，即使不超過，但亦至少不低於用固定槽或自動電鍍機。這可以用固定槽和滾鍍槽電鍍螺絲的情況來比較。用固定槽電鍍，螺絲端部和螺紋齒頂的鍍層十分厚，在螺紋凹下部分的鍍層却很薄。而用滾鍍法，則齒頂趨向於平整，螺絲的四周和凹下部分鍍得較厚，最厚的地方是螺絲頂部的側面。這是由於滾桶的翻滾作用和滾鍍槽的較低效率致使在低凹部分的著落能力增加。

滾鍍的最大不利因素是由於設備的誤用和對操作條件缺乏認識。而且，滾鍍的應用比用其他方法更易忽視效率和產品質量。人們常常未經考慮是否適當就使用滾鍍槽，也不考慮加料以後零件如何翻滾和電流的適用與否。電鍍工經常企圖用極低的電流密度來進行電鍍，常常低於 0.1 安/平方分米。在這種情況下，即使電鍍許多小時，也只塗上一層極薄的金屬膜，因為不斷的翻滾和電解液的化學影響，使得沉澱金屬的消失和鍍上一樣快。延長電鍍時間，亦會對溶液的化學平衡產生不利的影響，並且將肯定地降低電鍍質量。

滾鍍槽效率的測定

現代的滾鍍槽的效率，一般假定為接近 100% 。然而，假使設備管理疏忽或者剛巧需要修理，效率將

① 一般稱滾筒鍍槽——編者注。

② 即將一般鐘形鍍槽浸入固定槽中進行電鍍——編者注。

③ 一般稱鐘形鍍槽——編者注。

很迅速地降低。阴极接触点如果被镀得厚了，会造成短路、破坏绝缘和长成树枝状等，使总输入电流耗费很多。当然，良好的维护保养是能够避免这些问题的。

滚镀槽的效率可以用一已知干燥重量和面积的零件在已知的电流密度下镀一定的时间来测定。电镀以后，这些零件先进行干燥而后再称重。效率可根据法拉第定律进行计算：

- (1)
$$\frac{\text{鍍層重量}}{\text{面积(平方吋)} \times \text{金屬密度} \times 16.4 \text{ 立方厘米}} = \text{計算平均厚度}$$
- (2)
$$\frac{\text{採用的電流密度}}{\text{沉積 0.001 吋所需的安培小時}} \times 0.001 \text{ 吋} = \text{理論厚度}$$
- (3)
$$\frac{\text{計算平均厚度}}{\text{理論厚度}} \times 100 = \% \text{ 效率}$$

举例说明：

假定一个面积为 1.00 平方呎的零件，在一镍槽中进行电镀，电流密度是 10 安/平方呎，电镀时间恰为 60 分钟。由称量镀前和镀后零件的重量得知，镍沉积的重量为 10.500 克，假定固定槽的阴极效率是 100%，求滚镀的效率。

- (1)
$$\frac{10.500 \text{ 克}}{144 \text{ 平方吋} \times 8.90 \text{ 克/毫升} \times 16.4 \text{ 立方厘米}} = 0.0005 \text{ 吋}$$
- (2)
$$\frac{10 \text{ 安/平方呎}}{19 \text{ 安/平方呎}} \times 0.001 \text{ 吋} = 0.000525 \text{ 吋}$$
- (3)
$$\frac{0.0005 \text{ 吋}}{0.000525 \text{ 吋}} \times 100 = 95\% \text{ 效率}$$

零件负载的决定

不管用哪一种滚镀槽进行电镀，零件负载一定要和镀槽尺寸及所使用的电流成比例。如前所述，有很大表面积的大量小零件，常常为了要在很低的电流密度下进行电镀，获得一定镀层厚度所需的时间特别长。这类零件，如能分成小批放到滚镀槽中进行电镀，当更为有利。

对一只滚镀槽决定正确零件负载的其他因素为：零件在翻动时的动作、负载的重量、电解液成分等。太大的负载可能使零件成批摆动，结果镀层分布不均匀。太小的负载将使槽的最下部摆动，以致零件很少全部翻身，结果也使镀层不均匀或者在某些部分根本没有镀上。有些和阴极接线相接触的零件大部分将烧焦或生成树枝状。从负载的重量来考虑，负载太重可能损坏滚桶，而且如果滚镀槽装载到

容量的一半以上，零件将不能满意地翻动，结果也造成较差的镀层分布。

零件的几何形状亦影响其负载的大小。某些零件挤塞得很结实，例如小螺钉、平垫圈等，较之互相分离的不规则形状的零件更不易操作。有些零件还有构成“网架”的倾向，如各种晶体三极管的底座，必须用较小的负载。通常，这些零件在负载量一经合宜地决定以后即能在水平式滚镀槽中成功地操作。

电解液亦对允许工作负载的限度产生影响。例如，平整的重量轻的零件在镀锡槽中将镀在一起，形成一种强有力的粘结，宛如锡焊一般。如果在装有分散零件的装置 (load breaker) 的水平式滚镀槽中进行电镀，则可消除这个问题。

水平式滚镀槽的一般规律是：对于一只 14 吋直径的滚桶，其最适宜的负载为每一呎桶长镀零件表面积 25 平方呎。因此，一只 14×30 吋水平式滚镀槽约能有效地处理 60 平方呎的零件。其他尺寸的滚镀槽亦能够用同样方法进行估算。

需要的电流

滚镀槽所需要的电流应该用基本负载或每次负载的电镀面积来进行统一计算。为此要按各种零件建立一套记录制度，并制备各种表格来记录数据。如此，对每一种零件，相当某一表面面积的标准重量，将很容易使电镀工知道在镀某一厚度时应该使用多少电流和时间。

在电镀过程中，电流是在滚镀槽中经过电解液和负载零件自阳极接点流向阴极接点。所以，大部分电流是耗在暴露于电解液的最外表面面积上。因为零件的各个部分都为电解液所浸湿，故在所负载的零件内部亦有一些沉积，但在装载紧密的零件中浸湿每部分零件的电解液是有限的。因此，负载零件的翻滚能力将在很大程度上决定多少电流能够安全使用而不会烧坏零件的顶层。一般的讲，只有耗在最外表面上的电流才能和用在固定槽中的电流相比拟，这说明供给适当的电流使在暴露的表面上得到最佳的电流密度是十分重要的。如果电流按总面积决定，电流密度将是低的，而且假如零件装载紧密，则电流密度更小。

不应当在滚镀槽中镀太大的表面积，其理由已如前述。面积太大将导致太低的电流密度，即使延长电镀时间也不可能得到厚的镀层。较小的负载是

有利的,因为在手工操作的时候,可以较方便地操作。较小负载在电镀前容易作清洁处理,在电镀后容易清洗和干燥。从技术上讲,镀层的附着力、外观、厚度和均匀度都较容易控制,由此而造成的废品可以降低至最低限度。相反,过多的负载会妨碍清洁工作、电镀和清洗,而且会使废品增加。

滚镀的镀层分布

不论使用哪一种电镀方法,滚镀、自动机电镀或者用固定槽电镀,镀层的分布都是由零件表面上的电流流动线来决定的。如所周知,在固定槽槽中用挂具进行电镀,结果镀层不均匀。零件的边缘和突出部分比平坦零件的中央部分受到的电流要多,在凹入的部分当然要少。合理安排阳极和挂具构造有助于电流分布,然而成本也要增加。用滚镀方法可能得到较好的均匀性,但对于不同零件和不同负载仍有差异。在高电流密度区,即在负载表面的一般水平以上的突出部分,受到的电流较多,镀层不是烧焦,就是较厚。

另一方面,在大部分电镀过程中,零件上的凹沟和深槽部分较其他紧密接触的表面得到更多的沉积。这和上面所谈的螺絲齿纹电镀理论一样,在固定槽中螺紋齿頂上镀得较厚,而在滚镀槽中则可以得到一层较均匀的镀层。

除非对厚度要求不高,或者只需要很薄的镀层,在滚镀槽中不能将各种零件混合起来进行电镀。这不单是因为电镀以后拣选零件要化很多劳动力和费用,而且在技术上这也是错误的。在这种混合负载中,不同零件的镀层,平均厚度不会一样,而薄镀层零件的防护价值又大可怀疑。较长的和较大的零件,几乎总是镀得较厚,在高电流密度区的镀层厚度还将增加。

不应该进行滚镀的零件

重量在一磅或一磅以上的零件和有尖锐边缘的大零件不应该用滚镀法,因为在滚镀槽的翻滚作用下会受损伤,而且不断的撞击亦很可能损伤镀槽。十分平的和重量轻的零件,由于会粘在一起和不能很好的翻滚,所以镀层不均匀。某些长的零件,如金属线,在挂具上电镀比在滚镀槽中更适宜,因为滚镀槽的转动对它有些扭曲作用。

然而,未来设计中的各项改进,将能满意地滚镀

这类零件和其他各种零件。上面所考虑的只是现在所用的滚镀槽情况,未来的设计可能不会这样。

滚镀的准备工作

由于目前的全部电镀操作,特别是在特殊的电子工业中,都需要极好的附着力,镀前处理就不应疏忽,否则将使零件清洗不好。镀前操作是产生困难的主要来源,所以如同固定槽电镀一样,应该考虑仔细。清洁应分三个步骤完成,即:1. 去油,除去重油污和沾染物;2. 酸洗,在加有缓蚀剂的酸中除去氧化物和加热后的表皮;3. 碱洗,以得到一个清洁的不沾水的表面。在很多情况下,浸渍或电解碱性去垢可以代替上述清洗过程。

然而,在清洁处理过程中的溶剂、酸和碱的选择,应和需要电镀的零件和操作过程相适合。例如,在除去氧化物和表皮时,酸洗用的酸中应该加缓蚀剂以保护底金属。残留的酸应该好好地冲洗,避免酸洗后缓蚀剂在零件上留一层薄膜而造成镀层附着力不良。在酸洗后应该浸碱液或进行碱性电解清洁处理,以保证去除以前没有除掉的不好的薄膜和其他的沾染物。在镀锌以前,零件应该再放在不加缓蚀剂的盐酸或硫酸溶液中进行活化,而后进行彻底的清洗。在镀锌、镉、铜、黄铜或锡以前,零件应该放在室温的碱性氰化钠溶液中进行活化。在滚镀铬以前,零件应该首先在稀硫酸溶液中进行活化,或者在氰化钠溶液中进行阴极活化。

滚镀技术简介

清洗

清洗容器应该好好冲洗,使不沾有肥皂,因为如不洗掉肥皂将会在零件上留下一层薄膜,使以后的电镀得到不良的附着力。如果不采用电解去油,则搅拌对取得满意的沉积层有利。倾斜式滚镀槽用于清洗十分适合,因为零件在其中有些磨光作用,但是零件的尺寸是有限制的。水平式滚镀槽清洁处理、酸洗和清洗亦很适宜,但是不能如倾斜式滚镀槽一般的有磨光效果。

酸洗

在电镀之前必须除去锈和表皮,用倾斜角度为 45° 、转速 $20\sim 60$ 转/分的倾斜式滚镀槽效果最好。有深凹沟的零件在酸中可以混入黄沙或锯屑以磨光凹沟和改善表面质量。在酸洗和碱洗之后,零件应