

电镀典型案例分析

何长林 沈亚光 主编



国防工业出版社

National Defense Industry Press

内 容 简 介

本书着重以电镀中故障的正面经验和反面教训相结合来介绍故障案例的全过程。内容包括镀前镀后处理、镀铜及铜合金、镀镍及镍合金、镀铬、镀锌及锌合金。

本书的案例来自于生产第一线,具有典型性、实用性。

本书适合从事电镀生产的工人和技术人员参考,也可作为相关专业的培训用书。

图书在版编目(CIP)数据

电镀典型案例分析/何长林,沈亚光主编.—北京:国防工业出版社,2008.1

ISBN 978-7-118-05391-3

I. 电... II. ①何...②沈... III. 电镀—案例—分析
IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 157068 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 14 字数 220 千字

2008 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 26.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764



前言

电镀行业是工艺性很强的行业,它不仅需要各种理论知识,更需要许多实践经验。在实践经验中不仅需要正面的经验,还需要反面的教训。这样才能在生产实践中及时掌握将要发生的问题或对发生了的问题及时解决。本书着重以电镀中故障的正面经验和反面教训相结合来介绍故障案例的全过程。在电镀故障中往往有许多似乎“解决”了的故障,而又反复,莫名其妙地消失了的故障,又会“卷土重来”,这种情况,时有发生。因此,对电镀故障的处理要具有分析能力、想象能力和“侦察”能力,本书案例中着重注意到这一方面。

本书的故障案例是 20 世纪 80 年代至 90 年代 20 年中,在全国各地的电镀厂、电镀车间中发生的实际例子的(部分)纪录,是许许多多热心于电镀行业的科技人员和广大操作工人的辛勤劳动的结晶,他们无私的将生产中发生和解决的问题投稿于《上海电镀》,使我们广大的电镀工作者得益,故将原稿有关作者附后,以表感谢。同时,在上海市电镀协会的关心和协会老专家委员会成员的支持下,由国防工业出版社胡翠敏编辑的鼓励下编写的。由于编写局促,水平有限,书中不足与错误之处,恳请读者批评指正。

编者

2007 年 7 月

目 录

第一章 镀前镀后处理	1
案例 1 由乳化剂引起滚镀镍的结合力差	2
案例 2 铜件镀亮镍后除氢中产生黄膜	3
案例 3 氰化预镀铜后的酸铜亮镍镀不亮	4
案例 4 铁件镀镍烘干后易发黄锈的处理	4
案例 5 无氰预镀的浸镍预镀工艺	5
案例 6 返工镍上镀镍的电抛活化法	7
案例 7 在镀后再提高质量的水溶性涂料	9
案例 8 毛坯滚光滚筒的改革	10
案例 9 不锈钢元件上氧化膜的去除	12
案例 10 铜层上要产生古铜色和黑色的处理	14
案例 11 塑料粗化液及其废液的再生回用	14
案例 12 PCB 硬金镀层的各种退除方法	19
案例 13 解决锌镀层除氢变色的方法	22
案例 14 电解法退除锌合金制品上的铜镍镀层	23
案例 15 高效退除镍铁合金镀层	24
案例 16 再谈高效镍铁合金退除	25
案例 17 电镀挂具不锈钢丝上铜镍铬镀层一次退镀	29
案例 18 各种不合格镀层的退除	32
案例 19 铜及其合金零件组合零件镀前的预处理方法	35
案例 20 化学镀镍的特殊前处理方法	39
案例 21 一种钢管件镀不上锌的原因	44
案例 22 滚筒打亮中的喷射用缓蚀剂来解决	44
案例 23 为防止铬污染电解去油液引起镀层起泡	45
案例 24 管状铁零件化学浸铜后可直接镀酸铜	46
案例 25 热轧钢料黑皮的去除	47
案例 26 镀锌层铜盐黑钝化	48
案例 27 除去经热处理电焊加工后零件表面的氧化层	50
案例 28 银镀层浸亮的配方优选	51

案例 29	前处理方法应适应钢铁材质的差异	52
案例 30	仿金电镀几种变色原因的处理	53
案例 31	锌基(铝)合金电镀前的有机酸活化脱膜方法	55
案例 32	电镀前处理磨光、抛光、滚光等技术	56
案例 33	清洗槽被铬酸污染而造成镀镍层脱皮	63
案例 34	两个月才真正找到影响镀层质量的问题——漂洗水	63
案例 35	镍磷镀层的退除方法	67
案例 36	小五金件仿青古铜处理工艺	68
案例 37	铝及铝合金镀前浸锌法的原理	70
案例 38	紫铜管酸洗钝化变色的原因	72
案例 39	难熔金属的化学抛光或去膜处理	73
案例 40	工具电镀前处理一步法的除油除锈液	76
案例 41	镀银防变色工艺	77
案例 42	简便的前处理解决锌合金件电镀起泡	79
第二章 镀铜及铜合金		81
案例 1	氰化镀铜在锌件上结合不良问题	82
案例 2	锌合金件镀铜挂具上面一排起泡	82
案例 3	毛坯引起锌合金件镀氰铜严重起泡	83
案例 4	光亮酸铜液报废教训	84
案例 5	光亮酸铜槽中阳极表面灰白	84
案例 6	亮铜偶尔会产生疏松铜层	85
案例 7	塑料酸性亮铜粗糙疏松的毛病出在前处理	86
案例 8	氰化镀铜液中铅管加温的危害	86
案例 9	酸性亮铜槽电镀时电流下跌	87
案例 10	消除酸性铜层上吸附膜的应急措施	87
案例 11	用氧化铅能否除去酸性铜中氯离子	88
案例 12	锌粉是除去酸性亮铜中过量氯离子的有效方法	90
案例 13	光亮酸性镀铜缺少氯离子镀不好	91
案例 14	亮铜槽清理后反而镀不好	91
案例 15	油和钛加温管造成亮铜的故障	92
案例 16	氰化镀铜镀不厚、起泡等故障的排除	93
案例 17	水质不纯氯离子造成酸性镀铜的故障	95
案例 18	酸铜槽出现粗糙不亮	96

案例 19	引进的电镀铜锡工艺的改进	99
案例 20	轴销端部镀铜防止铜层向上延伸和锈蚀问题	103
案例 21	滚镀高锡青铜中添加剂明胶的溶解方法	105
案例 22	塑料镀酸铜不亮发黑露塑	105
案例 23	焦铜不宜含磷阳极	106
案例 24	光亮硫酸盐镀槽中添加光亮剂的经验和教训	106
案例 25	酸铜中磷铜阳极表面灰白色膜产生的原因	108
第三章 镀镍及镍合金		109
案例 1	处理塑料电镀中的镍镀液的步骤	110
案例 2	铜镍铬镀层上的泛黄点	110
案例 3	镍层上麻点的产生及消除	111
案例 4	珐琅(景泰蓝)镀镍故障	112
案例 5	镀镍层产生麻点的一种不注意的原因	113
案例 6	意外引发的镀镍突然起泡	114
案例 7	六价铬离子在装饰电镀中的排除和防止方法	115
案例 8	两个厂不约而同的电源引起鼓泡	119
案例 9	镀镍层出现不规则线状凸起条纹	120
案例 10	镀镍和镀铬连续发生故障	121
案例 11	工具亮镍套铬不规则发雾的原因	122
案例 12	亮镍上局部镀不上镍	122
案例 13	光学仪器喷砂镀镍中的色泽故障	123
案例 14	装饰镀镍层的结合力	125
案例 15	电镀故障预防的措施	127
案例 16	故障处理的认识杂谈	132
案例 17	光亮镀镍镀件底部不亮	133
案例 18	滚镀镍电流小光亮度不足,电流大有“滚桶眼子印”	134
案例 19	预镀镍磷酸盐的污染	135
案例 20	特殊的镀镍毛刺故障	136
案例 21	硫脲错当硼酸加入镀镍液后的排除	136
案例 22	亮镍套铬发花的原因	137
案例 23	亮镍挂钩周围发白和局部毛刺的解决	138
案例 24	镀镍低电流密度发灰的解决办法	139
案例 25	亮镍不亮故障浅析	140

案例 26	自行车中轴端面镀镍发雾	141
案例 27	镀镍光剂失调引起车圈起皮	141
案例 28	光亮镀镍槽中铅杂质的影响	142
案例 29	镍铁合金镀液中误加亚硫酸钠后的纠正方法	143
案例 30	亮镍发黑一起责任事故的分析	144
案例 31	斜口钳镀铜镍铬的几次故障排除	145
案例 32	车圈铜镍脱皮的原因和解决措施	146
案例 33	滚镀光亮镍不同于挂镀	149
案例 34	滚镀镍中产生白雾的原因在操作	151
案例 35	车圈电解除油不好不仅使镀层起泡还会影响防锈性能	152
案例 36	新配亮镍镀液镀不亮	154
案例 37	加硼酸引起亮镍发黑	154
案例 38	镍铁溶液中使用铅锡合金加热管的危害	155
案例 39	如何防范和消除镍铁镀槽中的铅原性故障	157
案例 40	镀镍溶液故障的系统分析和排除	163
第四章 镀铬		175
案例 1	镀镍和镀铬连续发生的故障	176
案例 2	镀铬发雾	177
案例 3	镀铬液三价铬的变化影响内孔镀硬铬	177
案例 4	镀铬前的活化处理	178
案例 5	镀铬层覆盖能力差,孔四周不易镀上,铬层灰暗	178
案例 6	铸铁件装饰铬铬层覆盖差和仿金泛点问题	179
案例 7	镀镍钛笼和阳极影响套铬故障	180
案例 8	消除硬铬产生毛刺和颗粒的有效方法	181
案例 9	镀铬发雾原因的探讨和排除	183
案例 10	硬铬镀层上虚为针孔实为毛刺的镀液故障	184
案例 11	镍层上铬不上镀	186
案例 12	化学除油药品不纯导致镀铬故障	186
案例 13	光亮镀镍套铬有黄膜	187
案例 14	镀铬浓度太低引起的故障	188
案例 15	镀铬层呈粉状脱落的原因	189
案例 16	镀铬故障找了三个月	189

案例 17	长管内孔镀铬两端尺寸超差问题	191
案例 18	镀铬后特殊的发花	192
案例 19	装饰镀铬酸比与镀件有关系	192
案例 20	几例镀铬灰雾的不同原因	193
案例 21	金属杂质对镀铬液和镀铬层的影响	195
案例 22	镀铬发黄	197
案例 23	亮镍套铬高电流区有问题	198
第五章 镀锌及锌合金		199
案例 1	氯化钾滚镀锌中滚桶眼印子	200
案例 2	钢管钾盐镀锌改锌铁电镀后镀层粗糙	201
案例 3	铵盐镀锌自浇铸锌阳极产生的问题	203
案例 4	氯化铵滚镀锌错加了硝酸的处理	204
案例 5	锡影响了氰化镀锌	205
案例 6	锌酸盐镀锌中不溶性阳极该用什么材质	206
案例 7	铵盐镀锌停了几天为何镀不好	207
案例 8	新配氯化铵镀锌液镀不出合格品	207
案例 9	铵盐滚镀锌产生小泡和糨糊斑	208
案例 10	氯化钾镀锌层钝化发雾的处理	210
案例 11	铵盐镀锌低铬钝化后有密集小泡和雾斑	210
案例 12	锌镀层发白,出光后发黑,钝化后发雾	212
案例 13	电镀故障切忌盲目投药	213
附录		215

第一章

镀前镀后处理

案例 1 由乳化剂引起滚镀镍的结合力差

质量检验员告诉我,滚镀的 8 号轧花回形针在检验结合力时,镀层只只脱皮,镍层脱掉,下面是铜层,不知是什么原因?于是我立即到车间去检查,感到镀铜层颜色正常,经过弯曲试验镀层与基体的结合也很好,再看镀好镍的镀层色泽也很好,但一经弯曲镍层就脱落,露出铜层。我们的工艺是氰化镀铜后再镀亮镍,这是铜镍之间的结合发生了问题,初步认为是故障出在镀镍前清洗不好,镀铜层上的碱膜没有洗净,就换掉镀镍前道浸酸活化液,认为是没有问题了,但是再镀时,仍然老毛病。

于是就考虑是否镀镍槽有问题?因是镍层的脆性引起的,故将铁基直接镀镍,虽然亮度差一点,但镀层的结合力没有问题,说明镍层也没有问题。

接着只好再查镀铜,因为铜层有杂质如铅等也可能会影响镀镍的结合力,取出镀铜槽液进行小样试验,在样板上镀好铜再镀镍,结果镀层的结合力很好,铜层也没有问题,这就蹊晓了,问题究竟在哪里?

看来得从整个工艺上深入去找原因。此车间以前镀件用滚桶打光后直接镀双镍层,这新增的 8 号轧花回形针,由于铁丝上轧出了花痕,滚桶打光时串针打团十分严重,造成报废量太大,为了解决这个问题,就改用了新的前处理方法,即直接在滚镀线上除油,因为未经打光的毛坯直接镀镍光亮程度会差一点,因此增加了一道氰化镀铜。工艺流程如下:

毛坯直接进滚桶→化学除油→清洗→酸洗→冲洗→镀铜→清洗→出滚桶→进镀镍线上的滚桶→活化→滚镀镍……

由于车间场地较小,线上槽子不够,除油后的清洗和镀铜后的清洗共用同一槽子,在除油槽液中加入 OP 乳化剂,该乳化剂会带入清洗槽中,经镀铜后的产品在这槽中清洗时会在铜层表面吸附一层乳化剂的膜,可能问题就出在这里。后把镀铜后的清洗吊出来冲洗,不在去油清洗槽中清洗,故障马上消失,说明乳化剂确实是造成铜镍层间的结合力不好的原因。

时隔不久,客户来镀一批笔卡,由于数量较小,不够一次滚桶打光的量,工人就进行一步法除油除锈后直接镀镍,虽然镀镍层看上去很漂亮,但一经弯曲,镍层又在基体上脱皮,我问前处理工人:前处理有否问题,回答是洗得很清爽,一点油、锈都没有!又问洗过热水没有?回答说没有!我知又是乳化剂膜造成的故障,经处理后又解决了。

基于两次教训,于是对车间定了三个规则:

- (1) 凡用过乳化剂一定要用热水将乳化剂膜清洗干净;
- (2) 后者经过预镀铜;
- (3) 禁止有乳化剂沾污镀件表面进入镀镍槽镀镍。

案例2 铜件镀亮镍后除氢中产生黄膜

本电镀车间近年来加工用黄铜带冲压制成的盆盖镀光亮镍,镀后要经除氢处理,因为装配时要进行卷边(边宽2mm,壁厚0.4mm),不能产生镍层爆裂、起跑、脱落等发脆性现象。几年来生产一直很正常,经除氢后的镀层色泽不变。

然而这次镀出6000多只镀件按规定工艺放入烘箱进行除氢处理,在取出时发现放在烘箱上部的镀件一切正常,下部的镀件出现淡黄褐色,雾状发花像锈蚀物,且显现带彩虹色,在烘箱内由上到下这种状况渐趋严重,有1/3以上镀件外观受到影响无法使用。于是对镀前处理、电镀、除氢的各道工序进行了检查,感到都很正常,未能找到问题的症结所在。最后不得不对烘箱内部进行检查,发现在烘箱底部铁板上散落着数10个直径约1.5mm大小炭化了的不规则蜂窝状圆点,因现已完全炭化,无法分辨出原为何物。经回忆,该烘箱前几天烘过聚氯乙烯塑料制品,因当时控制温度不当,致使塑料熔化,流体从烘板网孔滴落在下面高温的铁板上,事后没有清洗,这次工人把镀件放入烘箱,升温到250℃,恒温0.5h后缓慢降温12h对镀件除氢。据推断,烘箱铁板上的聚氯乙烯在高温下融化挥发,产生的炭化烟雾吸附在镀层表面,造成表面黄褐色像铁锈一样的现象产生。

按照这一推断,就对烘箱内壁进行擦洗,包括电热丝都用压缩空气吹净,将新的镀件再按原要求进行除氢处理,结果完全合格,推断得到了证实。

故障解决了,但不合格的镀件如何处理,尽可能不要重镀,减少损失,于是查阅了有关资料,分别用10%~15%稀硫酸、20%稀盐酸和30g/L~40g/L草酸溶液浸泡不合格零件,结果,镀层表面光亮度有一定程度降低,效果不理想;用机械抛光,费时费力太大,行不通。最后经反复试验,得到了一种工艺方法,解决了问题:

配方:硫脲	90g/L~120g/L
硫酸 98%	20g/L

温度	室温 ~ 40℃
时间	5min ~ 10min(其间不定搓洗)

然后经流水冲洗 → 热水清洗(80℃ ~ 90℃) → 压缩空气吹至半干 → 热风吹干(60℃ ~ 70℃)。

这次故障从找出问题到处理解决,深刻体会到在电镀生产中产生的问题要用心思考,要看参考资料,吸取人家的教训和自己努力做试验是排除故障的关键。

案例3 氰化预镀铜后的酸铜亮镍镀不亮

某厂采用氰化预镀铜 → 酸性亮铜 → 亮镍 → 套铬工艺生产,从亮铜槽、亮镍槽镀出的镀件都不亮,经连续再镀2次~3次,情况均如此,是否亮铜槽、亮镍槽有问题?

经现场处理:首先检查亮镍槽,用钢铁零件直接在亮镍槽中试镀,结果发现镀层光亮度很好,说明亮镍槽无问题,其次检查亮铜槽,仍用钢铁零件先预镀镍后再镀亮铜,发现亮铜层光亮也很好,说明亮铜槽也没有问题。接着检查氰化预镀铜槽,因为该槽的加温管是用铅的,但以前也是用铅的没有问题,后经仔细观察发现铅加温管碰到阳极,有可能电化学溶解,造成镀液中的铅含量超过允许量,致使预镀铜层粗糙,在不好的底层上会使之后的亮铜和亮镍都镀不亮,实际亮铜和亮镍都是正常的。于是就处理氰化预镀铜液:先把氰化钠提高到15g/L以上,再逐渐加入硫化钠使镀液中的铅成为褐色的硫化铅沉淀,然后过滤除去。并检查使加温管不碰阳极,于是电镀故障完全解决。

上述例子说明处理故障时不能仅按表面现象,轻易地对出问题的镀液进行处理。作为一个原则,首先要验证确定故障,再检查前后道工序有否问题。往往问题出在前道工序,而故障暴露在后道工序,如若盲目地处理和调整,反而会把正常的镀液搞坏,使问题更加复杂,造成处理镀液的时间延长、次品增加的浪费现象。

案例4 铁件镀镍烘干后易发黄锈的处理

有一种零件是高频头铁皮罩壳,工艺是先氰化铜1min,经水洗后镀亮镍15min,再清洗后即烘干,但干后经常会遇到轻微黄锈。铁螺丝滚镀镍后也存在这种情况,后来经请教和试验才知主要是镍镀层还不够厚,一般在30μm以

下镀层孔隙还较多,镍层下的氰化铜层更薄,由于电位关系反而会加速铁的锈蚀,尤其镀镍的小电流密度部位镀层相对的薄,在烘干过程中残留的水里还有微量的电解质,铁和镀层形成原电池,铁为阳极溶解后生成铁锈使镀层表面发黄。解决它如果要加厚镀层会增加成本,这是不希望采用的,后来在一切不变动的基础上增加了最后清洗前的一道钝化工序,使高频头和螺丝的烘干后黄锈解决了。钝化液是重铬酸钾 50g/L、冰醋酸 5mL/L ~ 10mL/L。室温浸 0.5min,如果加温到 30℃ ~ 40℃ 更好。

案例 5 无氰预镀的浸镍预镀工艺

无氰镀铜工艺的应用,多数要在铁件上先经预镀才能获得良好的镀层结合力,为此必须要研究多种预镀工艺。

目前酸性亮铜工艺正在大量应用,但对形状复杂的或管状钢铁镀件,用通常的预镀不能对深凹部位全部覆盖,即使覆盖了但在那些部位的镀层也是相当薄,一旦进入酸铜液中时往往会产生铜的置换,尤其是管状镀件,就是氰化镀铜也无能为力。

采用浸镍预镀就能对这问题迎刃而解了,浸镍预镀是在高浓度氯化镍镀液中通一定的电流,使镍镀覆在钢铁表面,对于深凹镀件或管状镀件内部电流极小部位镍的置换层也会产生,能在酸铜镀液中防止发生疏松和结合力不好的镀层。这就是浸镍预镀的一大特点,此外还有以下优点:

(1) 镀液无氰,废水处理方便,通过浓缩或离子交换能回收镍,做成氯化镍能加入镀槽能循环使用。

(2) 对有些特殊材料也能获得良好的镀层结合力,不锈钢、淬火钢、铸件和磷青铜等用浸镍预镀能得到良好的镀层结合力。

(3) 镀液稳定易于控制,一般只要控制镀液的浓度、温度和 pH 值。浸镍预镀的“浸”即是有置换反应在铁上析出镍,但这样,会在镀液中有铁的溶入,所以要通入电流使镀件大部表面上的镍是在电流作用下沉积的,这样至少可以减少 60% 的铁离子进入镀液,另外由于通电的表面镀层的结合力更好,Fe²⁺ 少量积累无妨,只要定期调整 pH 值过滤除铁,该镀液对铬不敏感。

(4) 实践证明用浸镍预镀比氰化预镀的耐蚀性能好。

浸镍预镀的工艺配方:

氯化镍 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300g/L ~ 400g/L

硼酸 H_3BO_3	30g/L ~ 40g/L
pH 值	1.5 ~ 3.5
阴极电流密度	0.2A/dm ² ~ 0.5A/dm ²
温度	65℃ ~ 70℃
阳极	镍板

使用长 250mm ~ 400mm, 直径 6mm ~ 7mm 的铁管在不同浓度、不同温度和不同 pH 值的镀液内进行多次试验, 结果发现浓度和浸渍时间、温度有着密切的关系, 氯化镍浓度在 300g/L 时, 要有相当高的温度并要较长的浸渍时间。浓度在 500g/L 时的浸渍时间可缩短, 但浓度高, 带出的损失大。所以将浓度维持在 300g/L, 温度 70℃, 时间 1min, 但时间 3min 更好。为了保证质量, 尽可能采用 70℃, 3min 的操作条件, pH 值在 1.0 ~ 3.0 之间都是好的, 实践使用时控制在 1.5 ~ 2.5 之间为好。据文献记载, 浓度、温度和 pH 值之间的关系分别见表 1-1, 表 1-2, 表 1-3。

表 1-1 溶液浓度与浸镍层厚度的关系

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/(\text{g/L})$	浸渍 3min 镍厚度/ μm	浸渍 5min 镍厚度/ μm
514	0.076	1.177
405	0.051	0.102
305	0.076	0.076

表 1-2 溶液温度与浸镍层厚度的关系

温度/℃	浸渍 3min 镍厚度/ μm	浸渍 5min 镍厚度/ μm
71	0.152	0.190
62	0.076	0.010
54	0.076	0.076
注: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 559g/L H_3BO_3 30g/L 时测的		

表 1-3 溶液 pH 值与浸镍层厚度的关系

pH 值	浸渍 3min 镍厚度/ μm	浸渍 5min 镍厚度/ μm
4.0	0.152	0.076
3.0	0.076	0.152
2.0	0.076	0.013
注: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 559g/L H_3BO_3 30g/L 68℃ 时测的		

浸镍预镀工艺已生产应用了多年,电镀产品达千余种,实践证明它的质量优于曾经所用过的氰化预镀、预镀镍、焦铜预镀、丙烯基硫脲和碱性活化等各种预镀工艺,尤其酸性亮铜广泛应用并有无氰要求的今天,这一工艺会起着相当的作用。

案例 6 返工镍上镀镍的电抛活化法

镍或镍镀层上镀镍的工艺,关键在于活化镍表面,以保证具有良好的镀层结合力。活化的方法,除了使用的化学法外,通常都采用电化学法。电化学法又分为两类:电解活化和电抛光活化。这里只介绍后者。在经过电抛的镍或镍镀层表面上镀取的新镀层,具有优越的结合力,这点就为人们所注意。对已钝化的全光亮镍镀层表面,通过电抛光活化,在其表面上镀取优质的亮镍补镀层使镍上镀镍成为稳定的实际生产工艺,在国内尚为少见。本厂在全光亮铜镍铬一步法电镀中,对某些不合格镀层进行补镀,采用电抛活化法,取得了产品质量较好的效果。

不合格铜/镍/铬镀层的补镀工艺:

(1) 工艺流程:

先要将返工退镀产品分类,把镀层起皮、起泡的零件剔除。其余的返工件可进入以下工序:

上挂架→退除铬层→清洗→电抛活化→清洗→浸稀盐酸→清洗→预镀铜→清洗→浸稀硫酸→清洗→镀镍→清洗→镀铬→清洗→热水→下挂架→干燥→送检。

(2) 电抛活化配方及工艺参数:

工业硫酸(相对密度 1.48)	用量见“配制”
铬酸	50g/L
甘油	50g/L
溶液相对密度	1.58 ~ 1.62
温度	室温
阳极电流密度	$1\text{A}/\text{dm}^2 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$
时间	3s ~ 5s

(3) 电抛活化液的配制:

电抛活化配制时,先在铅槽(或陶瓷槽)内注入 2/3 体积的浓硫酸,并在

每升浓硫酸中加入 50g 甘油。在另一个铅槽(或陶瓷槽)内用少许水溶解铬酸(CrO_3),铬酸的量是每升浓硫酸加 50g。然后将带有甘油的浓硫酸溶液,谨慎地、慢慢地加入到铬酸溶液中,加时要非常小心,分几次加,随着电解液开始发热和剧烈地析出气体,每份带有甘油的硫酸混合液的加入都得剧烈搅拌,且要在停止析出气体后进行。最后将混合的溶液倒回硫酸槽内。此溶液的相对密度应为 1.58 ~ 1.62。将溶液冷却到 30℃,用铅板作阴极,镍板作阳极,进行电解处理,电解电压不小于 10V、直至溶液中含有镍离子 10g/L 为止,以时间计算一般在 25min 左右。

(4) 电抛活化液各组分的作用:

硫酸是阳极的去钝化剂,它的作用是使阳极表面处于活化状态,促使镍的溶解,以及产生黏性的饱和的阳极粘附层。

铬酸是阳极的钝化剂,它具有很高的氧化作用,使阳极极化,在阳极表面生成氧化膜,使表面处于钝化状态。

甘油的作用是阻滞离子的扩散,从而加剧极化作用,可以防止在零件尖端处电流过分集中,使零件内表面得到抛光。试验证明,零件凹孔是否具有光泽取决于甘油的含量。

电抛光过程是铬酸的钝化与硫酸的去钝作用的矛盾运动,使阳极交替处于钝化态和活化态,两者相辅相成,即电解时阳极活化和钝化状态的交替,金属表面才能整平和获得光泽,因此镍或镍层在电解抛光时,其表面有两种可能存在的状态,活化状态和钝化状态。在处于钝化状态时,镍表面有一层“电化学钝化膜”不同于镍在空气中所形成的氧化膜。这层电解抛光所形成的钝化膜,作为阴极进行补镀时,它易被阴极过程所产生的原子态氢还原,使其表面活化。因此通过电抛光处理后的镍或镍镀层表面,再补镀后的镍,其结合力是良好的。

关于电解抛光活化机理的初步讨论:

电抛活化镍表面于电抛光后镍的表面状况有关。许多研究者认为抛光后,镍表面将生成薄的氧化膜,至于这层膜是否钝态,意见不一。赖依涅尔认为电抛光后表面不是钝化的,而只是有着趋向钝化的倾向。而费道吉耶夫等人认为这是不对的,尔波庇洛夫认为有无钝态薄膜问题尚未解决。我们认为电抛光中产生的膜不同于自然氧化膜和氧化性介质中生成的化学氧化膜。因为后两者是缺乏电化学活性的。电解抛光的氧化膜来源于钝化剂与去钝化剂

的共同作用,因此膜是这两种矛盾作用的对立统一。它既有钝化的一面,又有活化的一面,说它是钝化的,是指它在空气和某些溶液中确表现为钝态,经电抛光处理的表面具有较好的抗蚀性。说它是活化的,是指被抛光的表面在电镀过程中,作为阴极时膜层很容易被阴极区的原子态氢迅速地还原为高度活化的金属镍,这保证了沉积层与表面具有良好的结合力。

不合格铜镍铬镀层上,尽可能采用补镀的方法来补救,以减少返工的损失,在目前生产上有实用价值和经济效果,我厂多年来实践证明在多种镍活化方法中,采用本方法最有效。

案例7 在镀后再提高质量的水溶性涂料

一般日用五金制品在电镀后即成为成品。它们从厂到销售往往要在仓库里储存一段时间,由于气候变化或储存环境等因素,泛点、生锈等时有发生。因而,一般要求高一些的产品就要在表面涂上一层无色透明的清漆。由于涂清漆工序所费人力、物力及“三废”公害难以治理等原因,使涂清漆的应用受到了限制。因而,如果有一种价廉易购,使用方便的水溶性涂料,它能起到清漆的作用,则对日用五金制品及一般金属电镀件来说,质量将显著提高。我厂有一种镀锌制品“伞骨”。这是一种低档产品,但对防锈却有较高的要求。我们为解决这个问题,曾选用了一种刚研制成功的水溶性硅酸盐涂料,获得了满意的结果,投产后得到协作厂的好评。

涂料的性质和应用:本厂采用水溶性涂料是上海试剂二厂生产的“L-1 防锈剂”。它的成分是聚硅酸锂[分子式: $(\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O})_n$],无色透明,无味无毒,微粘,不挥发,稳定性好。聚硅酸锂的特点是:它能与水以任意的比例混合,当涂在产品上干燥后,就不溶于水;抗酸碱能力也较强。这层无色光亮耐磨的水玻璃型坚固膜,将镀锌层包封起来,保护锌层不被氧化,从而提高了防腐蚀能力。这种涂料呈碱性,pH 值在 10 ~ 11,这是因为硅酸锂是强碱弱酸盐的缘故。为了防止水解,还要保持一定量的游离氢氧化锂。产品储存在 40℃ 以下较好,过高会自行固化。上海试剂二厂生产的“L-1 防锈剂”,在铁件防锈、电镀加膜及家用电器涂复上得到初步应用。展望今后,在电镀领域中,它将发挥更大的作用。

工艺操作:涂膜方法有喷涂、刷涂和浸涂等几种。我们根据产品的特点,认为浸涂较适合,只要把产品放入筐内,浸入即可。膜不宜太厚,否则容易剥