

(64) 出国参观考察报告之76

英国金屬表面处理考察报告

(内部資料·注意保存)

中华人民共和国科学技术委员会情报局編印

一九六四年十月

目 录

一、概况.....	(1)
二、有关镀层表面处理的几个问题.....	(3)
三、铝及铝合金的表面处理.....	(8)
四、电泳涂漆.....	(20)
五、电泳沉积铝.....	(23)
六、关于电镀金属陶瓷.....	(26)
七、关于高强度钢在表面处理过程中产生氢脆的问题.....	(29)

說 明

我有关部门，派张德耀、杜发一、蔡兴诗、陈涌民、高忠同五位同志，于1964年5月赴英国参观在伦敦举行的第三届国际工业表面处理展览会。同时还参观了英国有关金属表面处理的五个研究机构及协会组织和六个工厂。

通过参观考察，对英国和国家的金属表面处理的现状和发展动向有一定的了解。

现将考察所获，整理成六个专题材料，供各有关单位参考。

本报告为内部资料，文中所涉内容请勿公开引用。

一、概 况

在第三届国际工业表面处理展览会上，共有英国、法国、西德、日本、比利时、锡兰、瑞典、瑞士、美国等国家的68个展台，其中大部分展台都是英国的。在全部展台中，以设备为主的厂商，主要展出自动化、半自动化电镀设备，主要内容有：滚镀设备、挂具、辐射烘干设备模型、机械抛光、清洗震动抛光、整流器及测厚仪等。此外还展出有电泳涂漆、静电喷漆、电加工、光亮电镀、贵金属电镀、局部电镀、磷化、化学镀、金属薄板复塑料膜及漆膜木板处理、不着火溶剂、清洗剂、汽车自动浸漆、除尘剂、表面处理用钛制品（挂具、阳极兰）、塑料浮球、渗锌等有关方面的展览品。同时还展出一些表面处理科技方面的书刊杂志。从展出的样品中可以看出，有关展出国家已广泛地开展了电泳涂漆的试验研究工作，并已在汽车工厂使用，静电喷漆在英国也很普遍。某些研究机构如英国的钢铁研究协会、锡研究协会、国际镍公司等也展出了部分研究成果。

除参观展览会外还参观了五个研究机构、协会组织及六个工厂。它们是：英国钢铁研究协会化学部腐蚀试验室、英国有色金属研究协会、英国锡研究协会、英国铝发展协会、英国钢铁研究协会机械加工部金属涂层试验室、电化学工程有限公司、金属电化学处理有限公司、压钢公司、阿空铝合金阳极氧化有限公司、奥布莱特威尔逊有限公司和齐乐莱特有限公司。

通过参观展览会、研究机构和工厂，对国外情况有一初步了解，现归纳如下：

1. 关于压铸件、粉末冶金件、焊接件镀锌后产生斑点问题，采用先镀一薄层铜，再镀锌的办法可以得到解决。至于镀银变色问题，据了解到的几个单位，均尚未解决。

2. 在非破坏性测试设备选择上，对一般简单平面零件采用涡流测厚仪，效果很好；较复杂零件则采用 β -射线测厚仪，效果也很好。其操作方法是将零件放在放射孔处，使 β -射线照射在零件上，由于零件各处厚度不同，吸收的射线也不同，吸收多少可由计数管报出读数。

3. 英国对大气腐蚀试验及试验室腐蚀试验很重视，已在进行有关的试验研究工作。同时也很重视溶液质量，配制溶液用的水多用蒸馏水或软水，在水槽边均设有过滤器，以便溶液经常得到过滤，这是提高和保证溶液质量的有效措施。齐洛来特公司（Zerolit Ltd.）生产离子交换树脂水处理设备。

4. 超声波清洗—化学抛光方面有值得重视的地方。如：化学抛光中的铝抛光其光泽如镀铬；黄铜的化学抛光是用一种由磷酸、硝酸和醋酸三者配制成的抛光液，在化学抛光过程中可以减少雾量，有助于防止脱锌及产生晶粒花纹。

5. 电泳涂漆：英帝国化学公司（I. C. I）与压钢公司（Pressed Steel Co. Ltd）用了三年时间，于1963年底研究试验成功并用于生产。在压钢公司现已装了一个3000加仑的槽子，对汽车油箱及小型零件进行电泳涂漆。据了解，美国福特汽车公司经1962—1963年两年的时间，就装置了30000加仑的槽子，现已对两万个以上的汽车壳体进行了电泳涂漆。电泳涂漆是将金属零件放在水稀释漆中，通以电流，使油漆粒子沉积于金属表面的一种涂漆方法。它比其它涂漆方法具有较多优越性：（1）涂层均匀（无论是尖角、凸缘或焊缝处都能

均匀涂复)、没有流痕、附着力强;(2)漆膜厚度和质量能够控制;(3)工艺流程及设备占用面积少,且易实现自动化;(4)涂漆时间短,仅需四至五分钟;(5)不用有机溶剂,可降低成本简化技安防火措施。电泳涂漆的主要缺点是:漆膜光泽度不够,颜色品种不多,故目前还仅限于用作底漆。但总的来说,它是一项新的工艺,在涂漆技术发展是一个重大的改进。目前世界有关国家都在不断研究采用电泳法,涂复有机涂层。因此,值得引起重视。

6. 电泳沉积铝:附着在钢板上的铝层具有较强的抗腐蚀性能。但由于铝的电位较负,在水溶液中电镀有较大困难,因此多采用热浸和包复铝两种方法。但这两种方法都有其不可克服的缺点:采用热浸法,虽然能使铝牢固地附着在钢板上,但热浸时,由于温度很高,在铝和钢的接触界面上形成了脆性很大的铝铁合金层,严重地影响以后的变形加工和抗蚀性能;包复铝箔的方法,虽无热浸法的弱点,但由于要求铝箔和钢板纯度高,压下量不能过大(一般 $<60\%$),工艺复杂,成本高等,故不受欢迎。关于采用电泳法在钢板上复铝的试验在英国已初步获得成功。钢铁研究协会金属涂层试验室经三年多的研究试验,于1962年结束中型试验,并转由爱尔福有限公司(Elphor Ltd.)进行工业生产,现正由海得一端特森有限公司(Head Wrightson Ltd.)进行工厂设计。采用电泳铝法生产的成品,表面光滑,结合力强,能够冲压成型,就是经过 180° 的折迭也未出现裂纹。对电泳沉积铝的钢板在室内在二氧化硫气氛中进行200小时的加速腐蚀试验后,没有出现红点,与其他方法相比它具有较高的抗蚀性。现在,他们已转入其它金属,如不锈钢、镍、黄铜、青铜等电泳沉积的研究工作。看来电泳沉积金属法将是金属表面防护的一个重要发展方向。

7. 电镀金属陶瓷:英国钢铁研究协会进行了电镀金属陶瓷的研究工作,并在第六届国际表面处理会议上发表了有关论文。根据报导和介绍,碳化硅与铜共同沉积时,可以提高镀层的抗磨损性能;石墨与青铜共同沉积时,可以改善镀层表面润滑性能;碳化钨与铬共同沉积时,可以改善高温性能;氧化铝与镍共同沉积时,可以提高镀层硬度等,这样,采用组合电镀方法,将非金属无机物与金属共同沉积出来得到金属陶瓷镀层,可以获得各种具有特殊物理、机械性能的镀层,是提高与扩大防护涂层使用性能的一个新方法。但英国的具体研究部门,至今对有关电镀金属陶瓷的机理尚未弄清,英国钢铁研究协会的F. W. Salt博士认为这主要是电泳过程,有一些人则认为是机械作用,尚无最后结论。

8. 电化学加工:在表面处理展览会上看到了金属电化学处理有限公司(Metachemical Processes Ltd.)采用电化学加工方法钻孔(据称钻孔最小直径为0.014吋)和制造叶片。参观了该公司制造的叶片加工机床,据了解,他们在10年前就开始了机床设计工作,两年前向Rolls Royce飞机公司提供过一台加工涡轮喷气发动机叶片的机床,随后又提供了两台。据称,该机床每10小时可加工20个1呎长的叶片。此外还看到了电铸成型方法。该法主要是采用低熔点金属做心子(阴极)电镀镍-铜-镍镀层,当达到要求厚度后,将低熔点金属加热熔出即为电铸成品。一般用于较复杂零件。

9. 电镀:英国在装饰性电镀方面广泛而成功的采用了光亮电镀。光亮电镀包括镀铜、镍、锌、镉、金、黄铜等金属的装饰性镀层。光亮剂属于有关公司的商业秘密。光亮电镀的主要好处在于能够免除抛光工序,提高工效和质量。为了提高装饰性镀层的抗蚀性能,英国一些工厂广泛应用三层镀镍、双层镀镍及封闭镀镍,并相当程度地提高了抗蚀性能。英国的金属电化学处理有限公司(Metachemical Process Ltd.)研究成功了一整套局部电镀的电解液及设备,包括镀铬、镍、铜、锡、锌、镉、铅、铟、铂、金、银及其它貴重金属。

局部电镀对大件磨损的修复用处很大，平面、外圆、内孔均可镀。局部电镀一般在室温下进行。此外，在英国有色金属研究协会表面处理试验室，采用示踪原子研究硫尿添加剂对镀镍的影响，已获得某些成效。

10. 钢板复塑料：在英国塑料获得广泛的应用，他们在钢板上复塑料采用两种方法：一种方法是将聚氯乙烯塑料膜以特种粘剂粘在钢板上，现已有产品出售。另一种方法是英国钢铁研究协会金属涂层试验室研究的粉末法，即将聚氯乙烯粉、增塑剂、稳定剂直接撒在钢板上经加热压制而成。该法已进行了中型试验，但尚无公司采用。

11. 关于氢脆问题：高强度钢在表面处理过程或使用过程中的脆断现象，是一个严重问题。近年来，各国都采取了一系列措施，如禁止酸洗，改换电解液及镀后脱氢处理等方法，以减少氢脆程度，有一定成绩。但随着材料强度要求高，氢脆敏感度也有增长，因此问题仍然十分严重。此外氢脆试验方法又没有一个定量的数据，只有一些相互比较的数据，而且所得数据往往分散度很大，很难肯定那种处理方法具有较大的优越性。第六届表面处理会议的论文中有两篇专门论述了这一问题。论文介绍了英国弹簧制造研究协会 J. W. Mee 采用的几种评定氢脆的试验方法。如弯曲试验，扭转试验，持久负荷试验等，从报告中可以分析出以下几个问题：即有些试验方法看来是不成功的，如持久负荷试验，试样经酸洗和镀镍后，在剪应力为 35 吨/时²的负荷下压缩时，有的试样立即断裂，有的经过了 2000 小时后仍不断裂，因此这种方法不能采用，又如扭转试验，由于其数据分散度很大，也很值得怀疑。作者认为采用缓慢弯曲试验是一个较好的办法，但这种方法的数据分散度仍然很大。采用电化学方法测定氢的渗入量对试验研究工作有一定的使用价值，这一方法的优点在于能得出比较肯定的量的数值，而且采用电化学方法可以免除许多装置造成的误差。总之，缓慢弯曲试验及电化学测定氢的渗入量方法都有其可取之处，但都存在一定的缺点。

关于消除氢脆的方法在 J. W. Mee 的报告中，主要是试用超声波搅拌解决氰化镀镍过程中产生的氢脆问题。他采用 40 千周/秒频率的超声波，结果对镀前酸洗作用并不显著，对抗拉强度为 100 吨/时²的淬火硬化高强度钢，当除去酸洗时造成的脆性以后再使用超声波电镀可以一定程度地降低氢脆性。看来在镀后采用 200°C 24 小时的处理的办法比较采用超声波搅拌更加优越。

12. 其它方面，如参观到的不锈钢采用硝酸氢氟酸清除焊渣的方法，镀镍采用阴极往复移动的方法，阳极杆挂具普遍采用钛制品等，均有一定的参考价值。此外，在铝发展协会收集到两篇铝阳极化与铝表面处理的资料，对于质量标准、工作规范、机理等问题均有所介绍，对我们参考价值较大。

二、有关镀层表面处理的几个问题

1. 光亮剂在电镀中的应用

所谓光亮，即在电镀过程中得到一种均匀细致的光滑镀层。其装饰性能及抗腐蚀性能均能得到良好的结果，并且能减少镀后抛光工序。为了达到以上目的，一般用周期换向电镀或在电镀溶液中添加光亮剂。目前英国广泛应用溶液添加光亮剂方法。商业名称叫做光亮剂。商人为了获得利润，各个厂商都有自己光亮剂专利。看到一些镀出的零件，外观质量确实很好。光亮剂的材料有无机或有机材料。主要是有机材料如茴香油 (Coumarin)、硫尿 (thiourea)、喹啉 (quinoline)、甲醛喹啉 (quinaldine)、水合三氯乙醛 (chloralhydrate)、2-丁烯二

醇^[1,4], 2-butyne-1,4, diol. 等。根据试验证明, 在相当高的平整能力溶液条件下, 电沉积的抑制是溶液对阴极表面平整剂的供应数量来控制。在实际使用中溶液含有一种以上添加剂。因为单用一种添加剂往往得到暗的, 半光亮的, 高抗张强度及脆性的镀层。某些控制剂单独用于电镀槽中会产生压缩应力。

溶液中平整剂(levelling agent)与控制剂(Control agent)同时应用, 在溶液中组成适当比例。可获得低内应力的镀层。加控制剂不仅对减低内应力有效, 并且可得到平整光亮的镀层。槽内含有茴香油平整剂与糖精或 P-甲苯磺酰胺可减少内应力与增加镀层光亮。但当用茴香油、喹啉, 碘化 N-甲基喹啉(N-Methyl quinolinium Iodide)、丁二腈(Succinonitrile)为平整剂时, 糖精与 P-甲苯磺酰胺都会减低平整能力。而茴香油与喹啉在适当条件下能得到高的平整能力。在含茴香油镀镍槽中用转动圆盘电极测量阴极电位可直接测得添加剂控制作用的产生情况, 并可区别有无添加剂及添加剂适量与否阴极极化变化情况。所有添加剂都增加阴极极化。控制剂在阴极极化上的效果是根据电极转速与增加电流密度而不同。当溶液中加入第二种添加剂继续可增加阴极极化。酸性镀铜溶液中加 0.015 克/升 硫尿可得到最高的平整能力。镀锡有机光亮剂有甲醚、向日花香精 (piperonal)、土耳其红油等。镀银光亮剂由土耳其红油、二硫化碳、硫代硫酸钠混合使用可得光亮镀层。

2. 抗蚀镍镀层

为了提高装饰性防护镀层, 英国一些工厂应用三层镀镍、双层镀镍及封闭镀镍。分别简述如下:

(1) 三层镀镍 (Tri-nickel): 首先在零件上镀不含硫半光亮镍镀层, 在其上再镀上一层与底层金属结合良好的含硫镍层 (含硫控制在 0.1~0.2%)。Trilite 为其添加剂。在最外层镀上一层光亮镍层。因高硫镀层比无硫镀层电位负, 起着阳极保护作用, 有高的抗蚀能力。高硫层厚度为 0.25~0.75 微米。不能增加其厚度来代替半光亮及光亮镀层。在 30~40 安/呎², 43°—46°C, 含 Trilite 添加剂条件下镀层含硫在 0.15~0.18%。

镀层含硫量的多少决定于镀槽溶液的 pH 值, 电流密度及温度。添加剂浓度愈高得到含硫量愈高。但很难高于 0.2~0.25%, 一般为 0.15~0.2%。在高浓度添加剂溶液下, pH 值低得到高硫量镀层; 高电流密度或高温下都得到低含硫量镀层。镀层厚度约为 15 微米。半光亮镀层及光亮镀层各为一半。其上再镀 0.25 微米铬。据称, 经过试验抗蚀性能很好。

(2) 复合镀镍 (duplax nickel): 其理论与三层镀镍相同。下层为无硫半光亮镀层。上层为含硫光亮镀层。据称, 其防蚀作用有以下三个优点。

① 光亮镀层: 将气孔封闭, 孔中杂质透不出来。

② 光亮镀层: 将孔封闭, 空气中水分与金属接触不到。

③ 两种镀层电位差 0.003 V。一种较负, 起阳极保护作用。但光亮镀层中含硫不能过高, 否则镀层将变暗, 其抗蚀性较三层镀镍为差。

(3) 封闭镀镍 (Nickel Ael): 在主体金属上镀上一层光亮镍, 再在含悬浮非金属粉状物光亮镀镍槽中镀上一层镍。在镍镀层微孔中填上许多非金属微粒。增加了镀层的复盖性能, 防止大气侵蚀。若其与三层镀镍结合使用, 可得到更好的抗蚀性能。

3. 局部电镀

对大件磨损局部修复用处很大, 平面、外圆、内孔都可镀。方法是用各种尺寸的炭棒做

阳极，其上纏棉花一类纤维物质。先浸去油溶液在待镀复面上去油。另换一纏棉花的阳极浸需镀溶液。通直流电。阳极在镀复层上滚动，一般5~6分钟即成。质量很好。我们参观了一个先镀镍，后镀铜再镀镍的试片折180°后镀层未脱。设备有一个专用配电盘控制电流密度。各种局部电镀溶液是他们的专利。

4. 电镀锡镍合金的研究

我们在展览会中看到锡研究协会展出电镀的锡镍合金与镀镍试片腐蚀试验情况。镀镍已腐蚀很严重而镀锡镍合金仍光亮如镜。1951年英锡研究协会开始研究镀锡镍合金。1953年试出了电镀65/35锡镍合金。以后几年试验证明抗蚀能力强。硬度高700维氏硬度。若零件镀前准备工作作的好，可得到光亮镀层。可直接镀在铜及铜合金零件上。镀在钢材上需先镀上一层铜。镀锡镍合金后再镀一层铬，一般零件不需镀。锡镍合金对防蚀装饰尤其对节约用镍有重大意义。今根据锡研究协会及国际镍公司的两篇资料简述如下。

锡镍合金含锡65%，含镍35%，可直接镀于铜及铜合金，镀于钢、铝及锌合金上，需先镀上不小于0.008毫米厚的铜，锡镍合金一般厚度需要0.013毫米~0.025毫米。

电解液成分：

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50克/升
Sn^{++}	25克/升
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250克/升
Ni^{++}	60克/升
$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	40克/升
NH_4OH	35毫升/升
(NH ₃ 35%，比重0.88)	

Sn^{++} 必须保持或接近于25克/升。二价锡随着时间的增加而减少，因 Sn^{++} 氧化成为 Sn^{++++} 。因此镀槽溶液每周需分析一次。二价锡分析结果含量比25克/升，每少1克/升加2克/升 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与2克/升 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 。用 NH_4OH 调整溶液pH至2.5。增加溶液必须在另一槽内配制。经过滤后再加到溶液中以避免过氧化物接触溶液。不用空气搅拌以减少 Sn^{++++} 的形成。过滤时溶液输出管需在液面下以减少溶液与空气接触而氧化。

Ni^{++} 浓度必须保持在60克/升。每月分析一次溶液。 Ni^{++} 分析含量比60克/升，每少1克/升加4克/升 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

防止有机物污染电镀液，当溶液污染时，将溶液打至另一槽内，加活性炭(约1克/升)搅拌后静置一夜，用过滤器过滤至镀槽。

若镀槽溶液被金属杂质污染，用钢板做阴极在0.54安/分米²电流下处理一夜。

锡镍合金镀层属半光亮性的。要得到光亮镀层镀前抛光很重要。因此在镀前需要很好的抛光。经常过滤与用移动式阴极对提高质量亦起重要作用。

阳极可用28%Ni与72%Sn合金，亦可分别用Sn及Ni阳极，为了保持镀液清洁需用尼龙布套套上。采用6伏直流电源。

电流密度：

- ①阴极电流密度在2.6安/分米²，30分钟镀层厚度可达0.025毫米。阴极效率100%。
- ②合金阳极及锡阳极电流密度不小于5.4安/分米²。
- ③镍阳极(锡、镍分别为阳极时)电流密度在1.1~5.4安/分米²之间。

阳极效率接近100%。工作温度70°C。

在Sn-Ni镀层上尚需镀铬时，可按以下工序进行、

①在热碱溶液中阴极电解去油。

②在冷1:1HCl中浸数秒。

③按一般方法进行镀铬。

锡镍合金几点主要性能:

(1) 硬度710维氏硬度左右可高至795~880维氏硬度。

(2) 抗蚀性质见表1。

表 1

浸 蚀 溶 液	浸 蚀 程 度
1	2
1.HNO ₃ 任何浓度加热至沸点 2.CrO ₃ 任何浓度加热至沸点 3.碘溶液 4.HBr 5.HI 6.HClO ₄ 7.H ₃ PO ₄	在24小时内无显著浸蚀现象
工作温度: 室温	
1.10~30% H ₂ SO ₄ 150°~200°C 2.10~30% HCl 热至沸点 3.1N·NH ₄ OH	在24小时内有轻微浸蚀现象
1.50%或更浓H ₂ SO ₄ 150°~200°C 2.浓HCl 热至沸点 3.10% H ₃ PO ₄ 150°~200°C	48小时缓慢溶解(约12.5微米)
1.50% H ₃ PO ₄ 160°C以上 2.30% NaOH	很快浸蚀
1.王水在室温 2.浓H ₃ PO ₄ 在160°C以上	很快溶解, 在10分钟内溶解12.5微米。

空气搅拌连续循环

P₂O₇:Cu保持6.4~7.0:1

在上列溶液中尚需加Py-61C光亮剂, 第一次配制时加80毫升/加仑, 以后每天加40毫升/100加仑。

Py-61C是Albright & Wilson专利, 估计可能有硫尿与孔雀绿。

(2) 胺基磺酸镍溶液:

Ni (SO ₃ · NH ₂) ₂ · 4H ₂ O	310克/升
NiCl ₂ · 6H ₂ O	31克/升
H ₃ BO ₃	31克/升
PB-N ₁	6.2克/升

(Albright & Wilson添加剂)

锡、镍及锡镍合金在不同腐蚀介质中的抗蚀性见表2

5. 电铸

我们看到一种电铸薄层精密零件, 其用于一般精密铸造工艺所不能完成之精密零件。用易熔合金先做成需镀的模型。在一般溶液镀槽中镀镍镀铜再镀镍。镀成后, 加热将易熔合金熔去, 零件即成。其它如用不锈钢做阳极在焦磷酸铜溶液中镀紫铜管。胺基磺酸镍(Nickel Sulphamate)溶液中镀镍。

(1) 焦磷酸铜溶液配方:

焦磷酸铜(含结晶水)	15啊/加仑
焦磷酸钾(无水)	48啊/加仑
氨(0.88比重)(流体)	0.3啊/加仑
PH	8.6~8.9
Dk	60安/呎 ²
Da	15~30安/呎 ²
电压	4~6伏
温度	55°~60°C

表 2

溶 液	重 量 损 失 (毫 克)			錫-鎳合金鍍层表面变化
	錫	鎳	錫 鎳 合 金	
1	2	3	4	5
1.1N HCl	61.5	41.5	24.8	附着一层棕色膜
2.1N H ₂ SO ₄	19.5	25.6	14.5	輕微变暗
3.1N HNO ₃	205.0	97.6	1.1	无
4.0.1N H ₂ SO ₄	0.2	725.0	0.5	无
5.1MH·COOH (pH1.8)	22.1	35.5	无	无
6.1MHAC (pH2.4)	22.2	43.6	0.6	很輕微变暗
7. $\frac{M}{2}$ 草酸 (pH1.1)	12.3	16.4	12.0	浸面有暗斑及水痕
8.1M乳酸 (pH1.9)	18.0	17.8	2.1	无
9. $\frac{M}{2}$ 酒石酸 (pH1.7)	10.6	10.0	0.5	无
10. $\frac{M}{3}$ 檸檬酸 (pH1.9)	12.0	19.2	0.4	无
11. $\frac{M}{2}$ 酚 (pH2.3)	无	0.3	无	无
12.1N NaCl	0.5	1.0	0.8	无
13.海水	1.4	0.3	1.0	无
14. $\frac{M}{3}$ FeCl ₃ (pH1.5)	290.0	303.0	2.3与6.2	除局部边缘外无
15.NaOCl (40克/升有效Cl)	1.3	625.0	2.2与67.0	底边剧烈浸蚀, 其它无
16.1N NaOH	36.6	0.2	0.7	无
17.NaOCl (0.1克/升有效Cl)	1.8	1.8	0.8	无

Dk 20~140安/呎²

电压 7.5~8伏

溫度 25°~60°C

pH 3.5~4.2

空气搅拌连续过滤

硬度 500~550維氏硬度。(不加添加剂硬度为250維氏硬度)。

6. 其它

(1) 关于压铸件, 粉末冶金件及焊接件气孔鍍鋅后产生斑点。消除产生斑点的方法可在鍍鋅前先鍍一层薄铜打底, 再鍍鋅, 就可以消除零件上的缺陷。

(2) 鍍銀变色问题: 在英国 Albright & Wilson 公司生产PB-S₁, PBS₂光亮剂。据谈鍍层变色迟缓。鍍层为钝銀其硬度较高。硬度高的原因可能是光亮剂中有机物在溶液中作用。另外一公司谈为了增加硬度, 鍍层含有微量錒。根据参观几个工厂銀沉积层变色问题他们并未解决。

(3) 非破坏性鍍层测厚方法一般用涡流测厚仪。复杂零件用β射线测厚仪。将零件放在射线放射口, 由于鍍层厚度不同, 吸收射线情况不同, 通过计数管直接报出讀数。

涡流测厚仪(Film thickness meter) ultrasonoscope Co.(London) Ltd.生产;β射线测厚仪西德产。

(4) Phosbrite 183(Albright & Wilson公司产)用于黄铜抛光 (63%Cu, 37%Zn及70%Cu, 30%Zn) 其溶液系由HAC、H₃PO₄、HNO₃混合液(具体成分不清), 用这种溶液抛光酸雾少, 可防止脱锌及晶间花纹的产生。

(5) Electropol201(Albright & Wilson公司产)不锈钢电抛光液。据谈系由H₃PO₄与H₂SO₄混合液。其中含有少量胺(Amine)。工作温度80°C。电流密度50~60安/呎², 在未抛光前用含40%HF20%, 70%HNO₃30%, 水50%(容量比)来去污及去焊渣。

(6) 电化学加工: 在meta chemical processes Ltd.看到电化学加工涡轮喷气发动机叶片的设备。每天工作10小时, 加工1呎长叶片20片。电流密度200安/吋²。液体流量2500加仑/小时。流速是120哩/小时。溶液中允许金属含量为6~8克/升。超过这个含量就需处理。否则沉积于模子上。模子系不锈钢制。电解液为1N H₂SO₄溶液。

(7) Zero Mist HT₂(电化学机械厂出品)加于镀铬槽中可不用抽风无气体跑出。另外在展览会看到广泛采用聚乙烯塑料浮球放在镀槽液面防止溶液蒸发及酸雾的扩散。

三、铝及铝合金的表面处理

我们在英国访问了铝发展协会, 参观了Arcon建筑用铝材阳极化工厂。看到的東西不多。英国本国产铝不多, 主要从加拿大进口。铝的纯度越高越好, 不得低于99.7%。在汽车上多用于装饰的纯铝如手柄等零件, 以铝件抛光代替了不锈钢或钢板镀铬。汽缸体、机匣、离合器等铝铸件。现将看到点滴情况及第六届国际表面处理会议资料情况, 对铝及铝合金表面处理以下几点加以叙述。

1. 鍍复前的表面准备

这道工序是在铝材或铝制表面处理前的准备工序。这一工序处理的好坏, 关系到最后产品的质量。表面准备包括以下内容:

(1) 清洗: 在铝材或铝制零件表面上往往带有矿物油、合成油、乳化剂、重皂基或灰尘等。必须先有机溶剂或碱液除去, 有机溶剂在手工操作时, 需用无毒的, 如酒精石脑油溶剂(Light solvent naphtha)及其它芳香族溶剂等。气体洗涤剂常用不着火溶剂三氯乙烯。

碱液清洗成分:

①	Na ₂ CO ₃	8~24磅,
	Na ₃ PO ₄	8磅,
	H ₂ O	10加仑,
	80°~95°C	数分钟,
②	Na ₂ CO ₃	30磅,
	NaHCO ₃	60磅,
	H ₂ O	10加仑,
	37°~40°C	数分钟。

溶液②适合于清除皂基物(Soap-base)

碱去油后有黑斑点, 需在30~50%HNO₃与10%HF中浸渍, 合金压铸件及熟铝件浸15~30秒。砂铸件浸1~2分钟。当铸件有厚氧化层时, 在H₂SO₄10%与4%NaF溶液中。除去氧

化层时间根据具体情况时间不宜过长。碱去油或酸浸蚀后均需用流动水清洗。

(2) 表面的准备:

①机械准备有喷砂、抛光、滚光等。要求零件形成平滑光亮的表面。滚光用锯屑，滚桶直径为12吋时，转速为40~55转/分。滚桶直径为15~20吋时，转速为30~45转/分。刷光粗刷用6吋轮钢丝直径为0.015~0.02吋，转速为960转/分。精刷轮外型尺寸较小，钢丝直径为0.002~0.005吋，转速450~700转/分。

喷砂规范见表3。

表 3

要 求	MESH号	喷 嘴 尺 寸 (吋)	气 压 (磅/吋 ²)	喷嘴与工件距离 (吋)
粗 面	6~20	3/8×3	30~90	12~20
		1/2×3	50~90	12~20
中 等	40~80	1/4×5	30~90	8~14
		3/8×3	30~90	8~14
		1/2×3	30~90	8~14
精 细 面	100~200	1/4×5	30~75	8~14
		3/8×3	30~75	8~14

一般多采用化学法，很少用机械法。

②化学法：为了除去天然氧化膜（合金中含5%Cu时）。

③硫酸法：

H ₂ SO ₄ (比重1.84)	70%
H ₃ PO ₄ (比重1.7)	15%
H ₂ O	15%
电流密度	100~150安/呎 ²
温度	75° C
时间	2~5分

化学抛光有NH₄F·HF10%+HNO₃13%+糊精1%在54±3°C下抛光15秒。现在英国广泛用H₃PO₄/HNO₃法。英国Albright公司专利一种称“Phosbright 159”即系H₃PO₄/HNO₃法。铝合金含硅超过2%及合金中含铁多时，对零件光亮有影响，其成分H₃PO₄一般为50~80%（容量比）。HNO₃5~12%。用H₂SO₄，HAC，H₃BO₃混合溶液或单独溶液均可。同时加少量重金属盐（常用铜或镍），与有机添加剂如尿素可减少硝酸烟。根据159外观看其为H₃PO₄+HNO₃+H₂SO₄的溶液。溶液带有绿色，估计溶液中加入有Ni盐或孔雀绿。烟雾很小，估计加有尿素。另一种“150”醋酸味很大，估计溶液中含有醋酸。由于成分含量的不同，对镀层质量影响很大。醋酸在溶液中减低对零件的浸蚀率。温度可用105°C以上。水可减低零件的平整作用并增加金属的溶解率，延长镀槽溶液的寿命。在溶液中不含水时，溶液中含铝5克/升就不能用了。溶液加水后铝含量可高些。159对零件粗表面亦能抛光，在3分钟内可抛去0.0008~0.0012吋镀层。该溶液尚可用做电抛光溶液。抛光后用70°C水洗，然后在50%HNO₃中光泽处理。继续冷水热水洗，抛光与清洗之间时间愈短愈好，允许间隙

时间为30~60秒。

2. 电镀

在铝零件表面上电镀需进行一些特殊处理。否则镀层与母体金属结合不牢，易有气泡及有起皮现象。零件表面需无杂质，铸件不仅要有好的表面，且需无内在细孔。主要处理方法有锌酸盐浸渍与镀前阳极化。兹分述如下。

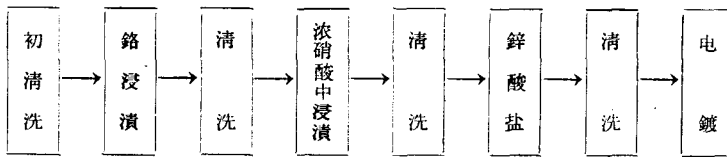
(1) 锌酸盐处理法：其作用有三。

①除去表面制备中产生的氧化膜。②溶解掉暴露着的铝表面。③溶解铝被锌置换。

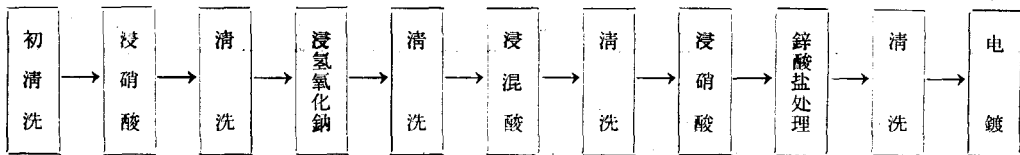
(当溶液含微量铜时，将降低其反应速度)

操作程序：

熟铝合金：



铸合金：



(2) 锌酸盐处理法溶液配方：

①初清洗同前；

②铬浸渍 (ckrome pickle)：

CrO_3 3.5磅

H_2SO_4 (1.84) 1.75磅

H_2O 加至10加仑

温度66°C, 时间5分

Al-Mg-Si合金需加0.5%HF;

③NaOH浸渍：

NaOH 5%

温度65°C, 时间：5秒；

④混酸浸渍：很多合金中含硅元素用混酸处理代替铬酸处理。

HF (48%) 1vol

HNO_3 3vol

T 室温

t 30秒；

⑤浓硝酸浸渍；

⑥锌酸盐处理：

ZnO 10磅

NaOH	52.5磅
H ₂ O	10加仑
温度	26°C
时间	2—5分。

需搅拌当合金中含铜时溶液成分减低25%。

ZnO可用35% ZnSO₄ · 7H₂O代替处理后必须用水清洗。

(3) 镀前阳极化处理：有两种方法，一为铝零件上先形成氧化膜再在适当溶剂中使之减薄。另一方法为控制氧化条件使之产生适当的薄膜。

① 第一种方法可用阴极还原法，用NaCN或HF处理。

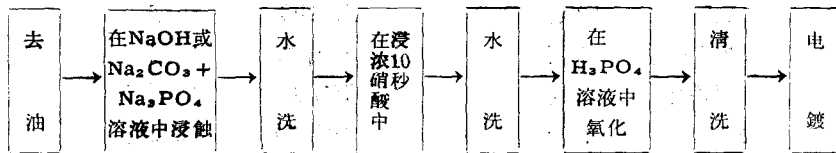
1) 阴极还原法：在30—40% CrO₃ (含一些H₂SO₄) 溶液中，在直流电60伏条件下氧化，然后在黄铜槽中5伏电压下还原氧化膜。同时沉积薄的黄铜镀复层。最后可用电镀法在黄铜镀层上镀镍及镉等。

另一新法氧化还原在同一槽内进行。在氰化黄铜溶液中交流电D_a = 72安/呎²，电压40伏。处理2分钟，然后改为直流电。零件为阴极D_k = 28安/呎²，电压 = 5伏通电处理。零件表面复盖上一层黄铜，在黄铜上可镀其他镀层。

2) 溶薄法：铝材或零件在三氯乙烯中去油，碱处理后若有黑斑，在浓硝酸中浸渍，然后冷水洗。在含高硅合金时需在0.25% (重量比) HF溶液中浸后，再在HNO₃溶液中浸渍，冷水洗后，在30%草酸溶液中，电流密度5安/呎²。电压开始5伏，很快升至50伏。温度在15°~20°C条件下，氧化10分钟。然后用冷水洗。氧化膜在6% NaCN或0.25% HF室温下处理。时间5秒钟，随即进行电镀。不能干燥，否则有斑点。若不能即时镀，零件必须保持在水槽中。

② 适度氧化膜直接在3% (容量比) H₃PO₄中温度40°—50°C电压90—100伏下氧化5分钟。

其操作过程为



为了除去热处理氧化层及得到光亮表面使用以下溶液配方。

H ₂ SO ₄	10%
NaF	2%
温度	20°C

③ 消光处理 (Matt Finishing)：为了使零件得到均匀无光泽的表面可用喷砂或化学处理。其成分为：

- 1) 10% NaOH，温度为50°C，时间为5分钟；
- 2) 5% NaOH，4% NaF，温度为75°C，时间为2分钟。

加一些NaF可减少表面粗糙，加1%糊精可减少槽加热管及槽边污垢的形成。

④ 电化学抛光与化学抛光：当前铝广泛用在汽车工业。铝抛光后，亮如镀铬以代替钢件镀铬。电化学抛光电解液有H₃PO₄/HNO₃法硫酸法等。

磷酸电抛光溶液成分见表4。

表 4

溶 液 成 分	1	2	3	4
H ₂ PO ₄ 比重1.7 (容量比)	75~80	95	80	42
H ₂ SO ₄ 比重1.84 (容量比)	20~25	5	—	8
CrO ₃	—	9 ¹ / ₂ 磅/100加仑	—	—
HNO ₃ 比重1.4 (容量比)	0.1	—	—	—
正丁醇	—	—	20	—
乙二醇乙醚	—	—	—	33
(Ethylene glycol mono.ethyl.ether)水	—	—	—	17
温 度	85°—90°C	82°C	52°C	75°C
电流密度安/呎 ²	100—150	75—100	30—100	30—50
时 间	—	一般2—15分	—	—

3. 标牌影印

铝板先在20% H₂SO₄溶液中D_a=15—20安/呎²，温度27°C条件下氧化50分钟。氧化好的铝板用以下不同方法进行影印。

(1) 氯化银法：将氧化好的铝板在2.5% NH₄Cl+2% 酒石酸溶液中浸渍，或溶液在氧化层上流过。用海绵或布擦去剩余的溶液。用2% AgNO₃+0.008% HNO₃浸渍，清洗除去可溶性盐。然后干燥。不溶的AgCl沉淀余留在氧化膜上，这种底片可贮存一年待用。若槽内加有溴化物与碘化物可增进膜的灵敏度。在一般方法用2千瓦弧光灯晒印后，在40毫升A溶+5毫升B溶+7毫升HAC+2毫升3% AgNO₃+3毫升H₂O混合液中。显影在暗室中进行，然后在标准大苏打溶液中定影。接着着色用1%氯化金溶液浸渍，可得近黑色图片。这膜也可用染料染色后封闭，最后用牛皮或丝绒抛光改善外观。

A 溶		B 溶	
Metol	10克	AgNO ₃	80克
对二苯酚	20克	柠檬酸	40克
柠檬酸	12克	HNO ₃	40毫升
H ₂ O	1升	冰醋酸	50毫升
		H ₂ O	1升

(2) 蓝印 (blue prints)：将氧化处理后铝板用15% K₃Fe(CN)₆，15% Fe₂(NH₄)₃(C₆H₅O₇)₃柠檬酸铁铵溶液中处理。用净布擦去剩余的溶液，在阳光下印晒3~10分钟。在稀HNO₃溶液中(5~15毫升浓酸/升)显影洗净干燥即成。

(3) 色印 (colour printing)：用氧化处理后的铝板可印出美丽的三色图片。底片用绿，蓝，红滤器遮蔽法。晒印用绿色滤镜 (green filters) 对银有感光性，加热产生红色。底片浸铁盐，蓝色滤镜感光加热产生黄色。如底片浸铁盐不用滤镜得到蓝色。红黄蓝相互重叠形成美丽图片。

这种方法制成的图片抗蚀耐磨不怕火对有机溶剂无反应。

(4) 重铬酸盐法。

4. 铝的阳极化处理

(1) 影响质量的一些因素:

①材料成分对氧化质量关系很大。纯度越高,阳极化质量越好。表5—7对材料的一般阳极化质量的关系作了详细的说明。硬阳极化铝材含铜不能超过5%,含硅不能超过7.5%。但用交流电与直流电重叠进行阳极氧化时,含量范围可放宽。

②操作对铝阳极化的影响:在布轮抛光时,铝的局部过热会造成雾状不美观的氧化膜。因此工序中尽量避免这道工序。若抛光工序不可避免,可在平台式抛光机上进行。布轮至少与待抛材料一样宽。以均匀的压力及直线的移动以保证表面热效应均匀。钢丝刷或砂布擦不会引起铝的局部过热,并可获得均匀的表面。抛光对铸件及挤压件影响较小。在操作中其它金属严格防止进入氧化槽以免污染电解液。机加件需加工完毕再进行氧化。铆接件应在铆接前氧化,否则酸溶液浸入缝隙,影响产品质量。焊接件对氧化无甚影响,但需用特殊方法焊接,防止热影响。水的质量在氧化及水封工序对产品质量影响均很大。因此溶液配制均需蒸馏水或离子交换处理水。

(2) 几种电解液的情况:

①硫酸法用在防护及装饰两方面,应用很广。

②铬酸法:铬酸氧化得到不透明或半透明膜。在相等氧化时间内镀层较硫酸法厚度薄及耐磨差。但在相等厚度时抗蚀性较硫酸法好。铬酸法较硫酸法腐蚀性小,对一些组合件如铆钉对缝隙的腐蚀危险性较小。

③磷酸法用于电镀前的阳极化处理。

④草酸法其性能如硫酸法不用着色可得到微金黄色或青铜色,但费用较贵。

⑤其它尚有**用硼酸,酒石酸铵,硼酸铵,磷酸二氢铵等电解液进行阳极化,形成一层薄的防护层。**

(3) 硫酸法:是铝件阳极化的主要方法。

①酸的浓度范围在8~35%(重量比)之间。高浓度则增加铝的溶解,产生的膜较用弱酸多孔,柔软。电解液浓度最好在15~20%。

②温度:一般在10~30°C,而18~22°C最合适。膜的产生在冷电解液中比热电解液中要硬,吸附性小。温度变化对电流密度及膜的溶解影响很大。温度过高往往形成疏松状的膜,影响抗蚀性耐磨性能。因此温度必须很好地控制。他们采用电热器自动加温。槽底装冷却管冷水循环冷却,防止由于氧化过程中零件周围的升温。一般采用经冷却及油水分高压压缩空气搅拌。

③电的供应:用直流发电机,硒整流器,或单相变压器,一般用直流电,电压16伏,若需得到较厚氧化膜。最终电压达18~22伏。阳极用铝板或铝棒。碳阳极也可用。为了达到恒电流以调整增加电压。在铝矽合金电压较一般要高5伏。电流密度一般在10~15安/呎²,但也能低至5安/呎²高至35安/呎²。低电流产生的氧化膜比高电流所产生同样厚度的膜要清晰明亮。高电流适用于多孔氧化膜。它适用于浸染着色。交流电产生的膜软而多孔透明,适用于着色装饰用。因其去脂效率好,对铸造材料氧化膜染色好。且交流电成本低,但不适用于抗蚀耐磨。直流阳极氧化阴阳极之间距离最好不小于4吋。阴阳极面积应该比较接近,零件入槽后再送电。开始时电压不要太大,应在30秒内逐步升到要求电流。2分钟以后,保持稳定。氧化终止断了电,即将零件取出清洗净。

④用60克/升H₂SO₄+40克/升草酸温度可增高10°C。在相同浓度下不减耐磨性能。在硫酸槽内加无机盐可改变特别要求的导电性。增加表面作用的润湿剂(Surface-action

wetting agent) 防止零件污点麻点。

⑤有害杂质允许含量在15% H_2SO_4 溶液中, 允许含铝5~20克/升, 最大不得超过35克/升。 Cl^- 含量最大不得超过0.02克/升。 F^- 含量最大不超过0.001克/升。

(4) 硬阳极化: 溶液配方基本与一般硫酸氧化法相同。但操作要求严格。酸度要求较低, 硫酸含量10~20%。温度 $0^\circ C$, 高的电流密度15—400安/呎²。最后电压需升至40~100伏。但一般不能超过80伏。否则将加速氧化膜的溶解与减低氧化膜的氧化性能。含高铜铝合金阳极氧化需用交流电冲击一下。硬阳极化膜一般不进行封闭处理, 将稍减低耐磨性。但也可以蜡封一下。但零件薄时, 为了除去因铝阳极化而产生疲劳性能降低的影响, 可在5% $K_2Cr_2O_7$ 溶液中煮沸15分钟。另外推荐几种溶液可在室温进行硬阳极化。

①80克/升草酸 + 55克/升蚁酸。

②250克/升 $NaHSO_4 \cdot H_2O$ + 100克/升柠檬酸。

在55安/呎²电流下操作1小时, 膜厚100微米。

③很稀的(1%) H_2SO_4 溶液用作硬阳极化电解液。这次匈牙利报告中他们在1% H_2SO_4 溶液中氧化温度 $\pm 1^\circ C$, 电压: 10~90伏。1小时膜厚150~250微米。

维氏硬度 $HV = 500 \sim 600$ 公斤/毫米²。

(5) 封闭处理: 封闭处理是提高防蚀性能重要工作。染色零件染色后进行封闭。不染色的零件氧化后即进行封闭处理。

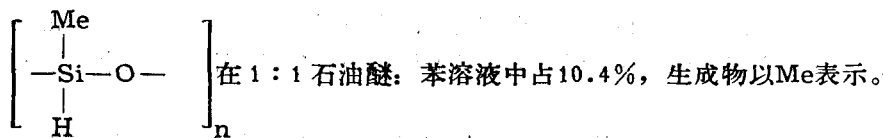
①化学法: 用热水温度 $98^\circ C$ 时间相等于氧化时间, 但最少不小于15分钟, 水质要求很纯。否则零件将产生水斑或减低抗蚀性能。其它可在蒸汽或重铬酸溶液中进行封闭处理。

②物理法: 一般用于油性、蜡或漆进行封闭。这次日本有篇报告用有机硅对冰箱中冰盘进行封闭处理, 以解决冰粘在氧化膜上的现象。

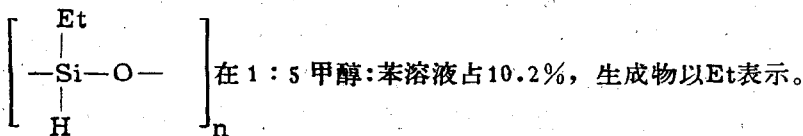
用两种不同的铝材2S和3S三种有机氢、硅、氧烷与氢原子合成液三种热处理封闭方法及结果情况概述如下。

先在15% H_2SO_4 溶液中15伏, $24^\circ C$ 条件下阳极化35~45分钟。电流密度对2S为0.78安/分米², 对3S为0.72安/分米²。然后用三种不同硅树脂分别处理。

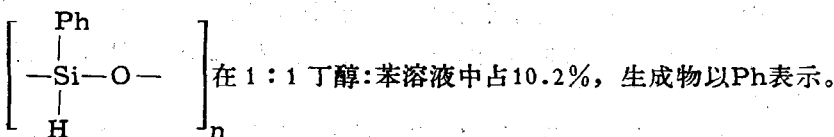
①甲基氢聚硅氧烷 (Methyl hydrogen polysiloxane)



②乙基氢聚硅氧烷 (Ethyl hydrogen polysiloxane)



③苯基氢聚硅氧烷 (Phenyl hydrogen polysiloxane)



将80毫升溶液(以上三种)分别注入每个冰盘中, 持续3分钟将多余的倒出。在室温下

干燥半小时。用以下不同方法进行热处理。

①在密闭器中进行蒸气封闭25分钟，气压为50磅/吋²。

②在110°C空气烘箱中加热30分钟，近沸点水中封煮25分钟。

③在110°C空气烘箱中加热30分钟，再在140°C下加热25分钟。

这样处理的目的在于使有机硅氢原子与-OH化合。封闭处理后用干布擦去多余的有机硅，最后用适当溶剂进行清洗。

结果情况：

①对于2S材料用甲基氢聚硅氧烷比其他硅树脂耐磨性好。用水封及高温加热比蒸气好。

②对于2S材料用苯基氢聚硅氧烷比用其他硅树脂抗蚀性好。用蒸气法抗蚀性比其它方法好。

③对于2S用三种树脂耐磨性是一样的。

④对于3S材料苯基氢聚硅氧烷耐腐蚀性，用蒸气耐蚀性也好。

⑤用特别硅树脂处理2S比3S有较好结果。

⑥经硅树脂处理的比未经处理耐磨性高10倍。耐磨性高的原因可能由于硅树脂与阳极氧化层化合结果。

(6) 质量检验：

①厚度：非破坏性测厚用涡流测厚仪 Film Thickness meter; ultrasonoscopy Co. (London) Ltd.

测厚0~50微米可测至100微米以上。

另一方法是根据 $T = \frac{10W}{AD}$ 公式计算。

其中：T=厚度(微米)

W=氧化膜重量

A=氧化面积厘米²

D=氧化膜比重

(一般未封闭处理的为2.5，经封闭处理后为2.7。着色要根据具体测定结果)。

其它方法可将断面在显微镜下检查。

②封闭处理质量检查，一种快速的，即染色试验。将一滴浓硝酸滴在试件表面上约1分钟擦去。在上面滴一滴酒精甲醛紫溶液。酒精挥发后，用湿布擦。若不留痕迹，即为合格。其它方法可在腐蚀试验箱或化学溶液中浸渍，大气中暴晒，以检查其抗蚀情况。

③抗蚀试验主要是在大气、腐蚀箱或化学液中进行试验。

④密度：近似密度直接从膜重膜厚测量计得出，真实密度用渗透性好的溶剂浸到孔中称其重与假密度膜重相减后换算孔的体积，真密度即可算出。

⑤耐磨性：用落砂试验在控制气压下喷碳化硅露出底层后称用去碳化硅重量。一个简单方法用00号金刚砂纸用中指按在待试表面上往复滑动至砂纸磨有模糊的白迹而表面无损，如此试至三次。即可认为零件耐磨性能良好。

⑥击穿电压：用1/16吋电极接触在试件表面加50~75克重量。通电以25伏/秒速度增加电压，直至膜被击穿，记下数字。以规定数据相比来判断氧化膜质量。为了不使氧化膜破坏，当升至规定数据时仍未击穿，可不继续试下去。

⑦其它：如耐光试验，反射性能试验，膜的连续性情况试验等。