

表面处理

防护与装饰电镀



上海科学技术文献出版社

Q153 防护
428 上海

防护与装饰电镀

上海市机械工程学会表面处理学组编

上海科学技术文献出版社

449433

防护与装饰电镀

上海市机械工程学会表面处理学组编

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海武康路2号)

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 8.5 字数 212,000

1983年2月第1版 1983年2月第1次印刷

印数: 1—5,800

书号: 15192·235 定价: 1.07元

《科技新书目》42—250

出版说明

随着人民生活水平的提高与我国对外贸易的蓬勃发展,对产品的内在质量与外观质量都提出了更高的要求,从而使表面处理技术的一个重要分支——防护与装饰电镀的研究越来越向纵深发展了。为了吸取国外的先进经验,发展新的花色品种,取得更大的成效,上海市机械工程学会表面处理学组主编了本译文集,选译了美、英、法、德、日、苏联等国的专利及论文二十七篇,包括对美国电镀技术及发展动向的介绍,贵金属、稀有金属以及其它光亮镀层的电镀方法,特殊的铝氧化及封闭工艺、不锈钢的着色处理工艺、新的真空沉积技术以及表面处理工艺在传统工艺上的应用等,可供表面处理专业的广大技术人员、工人及大专院校师生参考。

编者 1982.9

目 录

美国的电镀技术及其发展动向·····	1
一九七九年无机涂饰、工艺和仪器的技术进展性文章简介·····	17
氯化锌镀液(钾型)的光亮剂·····	30
天然花卉电铸工艺·····	35
光亮镍上镀覆装饰性黄铜·····	37
美国chrysler “STEP” 试验法的开发和经验·····	41
电沉积贵金属和稀有金属·····	49
电沉积钯-铜合金·····	56
光亮铜镍锡合金镀液·····	58
钯钴合金镀液·····	62
电镀锡钴合金·····	64
镀锌槽液·····	67
不锈钢着色处理工艺·····	71
低浓度电解液镀铬·····	73
化学镀锡法·····	80
在厚膜油墨中用非贵金属代金·····	82
刷镀在耐磨领域中的应用·····	83
贵金属自催化化学沉积法·····	87
用阳极氧化法在铝上制备红宝石颜色膜·····	90
表壳及表带电镀金-铜-钯合金·····	92
钯镀层与金镀层在电接触性能上的比较·····	95
铝阳极氧化封闭新工艺·····	98
装饰木色镍法·····	101
从添加硫代甘醇酸的焦磷酸溶液中镀铜-镍合金·····	106
工业用金·····	111
新的真空沉积技术·····	119
表面处理技术在日本传统工艺上的应用·····	126

美国的电镀技术及其发展动向

(参加美国电镀工作者协会67届年会及在美参观考察情况)

镀 锌

迄今为止,美国的工业产品与其他工业国家一样仍是以钢铁制品为主,为了提高钢铁制品的使用价值,美国工业界大部分采取电镀措施,其中镀锌是最大量的。因为锌的电化学标准电极电位为 -0.763 伏,而钢铁的电化学标准电极电位为 -0.440 伏。以相对的电位来说,锌与钢铁相比,锌是阳极而钢铁是阴极。一旦钢铁镀上锌层,即镀上一层阳极镀层,这种镀层不但起着物理的、机械的保护作用,而且起着电化学保护作用。锌在国际市场上又是一种廉价的金属,所以对于钢铁制品来说镀锌是一种价廉物美的镀层。自从采用了彩色钝化和漂白钝化技术以来,镀锌层的外观又大为改善,镀锌层已经成为钢铁制品的一种防腐和装饰的镀层了。

镀锌技术在美国已经有一百多年的历史了,但其中绝大部分时间都是氰化镀锌工艺体系占着统治地位,因为氰化物在电镀液中具有优良络合能力等的优点,它的镀层质量比其他化合物的镀液所镀出来的镀层优越得多。但是氰化物是一种烈性的剧毒化学药品,往往由于操作不慎容易引起人命事故,所以操作人员总是提心吊胆顾虑重重的。近几十年来,美国从事电镀的科技人员都在致力研究无氰镀锌工艺,但是真正投产还是在七十年代中期。随着无氰镀锌工艺的出现,各种体系的电镀盐接踵而来,例如酸性铵盐镀锌体系、碱性锌酸盐镀锌体系以及无氰无铵弱酸性氯化钾镀锌体系。目前这三种镀锌体系与氰化镀锌体系在美国共存相处,互相

竞争。然而在氰化镀锌体系中有从高氰和中氰向着低氰和微氰发展的趋势。它们的配方列举如下:

氰化镀锌体系

(1)氰化镀锌的高氰配方(据 OMI 总公司的 Udylite 公司介绍):

	最 佳	范 围
金属锌	33.8克/升	30~37.5克/升
氰化钠	90.0克/升	70~105克/升
氰化钠:		
金属锌	2.7	2.5~2.8
苛性碱	75克/升	66~90克/升
光亮剂	0.4%(体积)	0.4%(体积)
镀液温度	27°C	24~38°C
阴极电流		
密度	0.5~10安/分米 ²	
槽电压(挂镀)	3~9伏	
槽电压(滚镀)	9~24伏	

搅拌 阴极往复移动装置

(2)氰化镀锌的中氰配方(介绍单位同1):

	最 佳	范 围
金属锌	17.3克/升	15~18.8克/升
氰化钠	45.0克/升	37.5~56.3克/升
氰化钠:		
金属锌	2.7	2.5~3.0克/升
苛性碱	67.5克/升	60~75克/升
光亮剂	0.4%(体积)	0.25~0.5% (体积)
镀液温度	27°C	24~38°C
阴极电流		
密度	0.5~10安/分米 ²	

槽电压(挂镀)3~9伏

槽电压(滚镀)9~24伏

搅拌 阴极往复移动装置

(3)氰化镀锌的低氰配方(介绍单位同

1):

	最佳	范围
金属锌	7.5克/升	6~11.3克/升
氰化钠	11.3克/升	9~17.3克/升

氰化钠:

金属锌	1.5	
苛性碱	67.5克/升	60~75克/升
光亮剂	0.4%(体积)	0.25~0.5%(体积)

镀液温度 27°C 24~38°C

阴极电流密度0.5~10安/分米²

槽电压(挂镀)3~9伏

槽电压(滚镀)9~24伏

搅拌阴极往复移动装置

(4)氰化镀锌的微氰配方(介绍单位同

1):

	最佳	范围
金属锌	7.5克/升	6~12克/升
氰化钠	1.5克/升	1.5~4克/升
苛性钠	75克/升	68~105克/升
碳酸钠	30克/升	23~75克/升
添加剂及光亮剂	各若干	

剂 各若干

镀液温度 24~38°C

阴极电流密度 0.5~10安/分米²

槽电压(挂镀) 1~9伏

(滚镀) 9~24伏

搅拌 不需要

这次年会介绍,当氰化钠含量低于5克/升时,废水不经过处理仍然可以达到排放标准。

无氰碱性锌酸盐镀锌体系

Udylite 公司介绍配方如下:

	最佳	范围
金属锌	7.5克/升	6~12克/升

氢氧化钠 85克/升 75~120克/升

碳酸钠 23克/升 15~45克/升

光亮剂 10毫升/升

温度 29°C 24~35°C

阴极电流密度(滚镀) 0.54~1.6安/分米²

阳极电流密度(滚镀) 0.54~3.0安/分米²

槽电压(滚镀) 9~15伏

阴极电流密度(挂镀) 1.6~8.6安/分米²

阳极电流密度(挂镀) 0.54~3.0安/分米²

槽电压 5~10伏

无氰酸性镀锌体系

(1)氯化铵镀锌的高铵配方(介绍单位

同1):

金属锌 20.2克/升

氯化铵 131.8克/升

pH值 5.2

添加剂 若干

镀液温度 23±1°C

含Cl⁻ 109.3克/升

(2)氯化铵镀锌的低铵配方(介绍单位

同前):

金属锌 19.5克/升

氯化铵 30.0克/升

氯化钾 151.3克/升

pH值 5.2

添加剂 若干

温度 23±1°C

含Cl⁻ 113.0克/升

(3)无氰无铵氯化钾镀锌的配方(介绍

单位同前):

	挂 镀	滚 镀
氯化锌	78克/升	78克/升
氯化钾	200克/升	225克/升
硼酸	30克/升	30克/升
添加剂	若干	若干
pH值	5.2~6.0	5.2~6.0
镀液温度	18~30°C	
阴极电流密度	1~5安/分米 ²	0.5~2.0安/分米 ²

槽电压 2~8伏 6~18伏
搅拌 空气搅拌 0.3~0.6 米³/分-米²
 有效面积; 滚筒 3~9 转/分

(4)无氰无铵氯化钾镀锌的配方 (Harshaw化工材料公司推荐):

氯化锌	75~125克/升
氯化钾	(纯度99.9%以上)200~230克/升
硼酸	18~25克/升
添加剂	若干
pH 值	4.5~5.5
镀液温度	20~27°C
阴极电流密度	1~6安/分米 ²
电压	2.9伏
搅拌	空气搅拌、机械搅拌或滚筒搅拌

无氰无铵氯化钾镀锌的添加剂经查对有关专利和资料大体是二甲苯磺酸钾、苯叉丙酮或苯甲醛。

这几种镀锌体系各有优缺点,这次年会专门为这几种镀锌体系的优缺点及镀锌工艺发展的方向组织专题讨论。讨论结果大部分专家认为:

(1)氰化镀锌体系 优点:①不需要严格的去油和脱脂的预处理;②深镀能力和均镀能力强,所以镀层的质量好,至今还没有一种体系能与之匹敌;③操作简易,不需要严格要求;④有几十年以来的生产及维护管理的经验,不容易发生质量事故;⑤电流密度大因而电镀速度快、生产线短、占地面积少,基建投资省;⑥美国的氰化钠比其它体系的添加剂价格低廉、成本低;⑦废水处理目前能够得到解决。缺点:氰化钠是剧毒的化学药品,对于操作人员的劳动条件和环境保护带来的危害是十分严重的。

(2)碱性锌酸盐镀锌体系 优点:①无毒,操作人员放心;②镀液本身也具有去油和脱脂的能力;③不腐蚀生产线;④废水处理简易而方便;⑤近几年来由于添加剂不

断改进,镀层的质量接近氰化镀锌的水平。缺点:①电流密度小,因而电镀速度慢,生产线长、占地面积大;②镀层有脆性,当厚度超过 20 微米时尤为显著。

(3)酸性镀锌体系 其中氯化铵镀锌虽然无毒但其缺点有:①对生产线腐蚀严重;②电流密度小;③铵盐容易与重金属离子络合,因而难以处理。由于这些缺点难以解决,所以逐渐有被淘汰之势。但是其中无氰无铵氯化钾镀锌却是新兴的镀种。

氯化钾镀锌的优点:①无毒、无害(即无氰无铵);②镀层光亮、平整、抗腐蚀性好,质量能达到氰化镀锌的水平;③电流效率高、氢脆性小,电能消耗小;④热处理后的氰化及氯化零件、铸造零件、焊接后零件、高碳钢零件以及弹性零件等的不同基体金属都可以进行电镀;⑤允许的电流密度大,因而电镀速度快;⑥成本低廉;⑦废水处理简易;⑧不腐蚀生产线。缺点是镀液的分散能力不如氰化镀锌。

以上三种镀锌体系各有优缺点,似乎旗鼓相当。但是从最近几年美国镀锌工艺发展的情况来看,1975年美国无氰镀锌占全部镀锌量的 16%,其中酸性体系为 9%,碱性体系为 7%。1978年无氰镀锌的比例上升为 25%。到了 1980 年无氰镀锌达到 60~70%,其中酸性氯化钾镀锌体系为 40~50%,碱性锌酸盐镀锌体系约为 20%,氰化(高、中、低、微氰)镀锌体系约为 30%。从而可以看出美国无氰镀锌工艺发展得十分迅速,其中无氰无铵酸性氯化钾镀锌体系最为突出,这也就是目前美国镀锌工艺发展的动向。

镀 镉

自从发现镉对人体危害严重以后,镀镉逐渐由其它镀种所代替,目前只有直接接触海水的零件、高精密度的弹簧零件以及有特殊焊接要求的零件才镀镉。目前在美国镀镉

工艺主要是氰化体系，但也有无氰体系。据 Udylyte 公司介绍的氰化镀镉的配方如下：

氰化镀镉(挂镀)：

	最佳	范围
金属镉	22.5克/升	18.8~30克/升
全氰化钠	123.5克/升	113~150克/升
全苛性碱	19.5克/升	15~26.3克/升
阴极电流		
密度	1.5~3.0安/分米 ²	1~5安/分米 ²
镀液温度	23~35°C	
电压	3~5伏	
光亮剂	1.0%(体积)	

氰化镀镉(滚镀)：

金属镉	18克/升	14.3~22.5克/升
全氰化钠	121.5克/升	113~150克/升
全苛性钠	15克/升	11.3~22.5克/升
阴极电流		
密度	1安/分米 ²	0.5~2.5安/分米 ²
镀液温度	23~35°C	
阳极电流密度	1.5~3安/分米 ²	
电压	9~15伏	
光亮剂	0.5%(体积)	

在年会中也有介绍无氰酸性光亮镀镉工艺，镀液的基本配方如下：

酸性镀镉：

金属镉	15克/升
氯化铵	15~22.5克/升
硫酸铵	90~120克/升
添加剂或缓冲剂	10~15%(体积比)
pH 值	6~8.5

无氰酸性光亮镀镉的电流效率不如氰化镀镉高，尤其在低电流密度区域(0.5安/分米²)。因此，镀同样厚度的镀镉层，酸性镀镉所花时间要比氰化镀镉增加20%。如果要提高酸性镀镉的电流效率，则要相应地提高镀液中金属镉离子浓度。因此酸性镀镉溶液中镉离子的浓度要求必须在11.5克/升以上，最好是在15克/升，才能达到较高的产量。

镀镉废水污染是个严重的问题，一般都

应尽力回收。在美国除了专用回收设备以外还采用化学沉淀回收法。据介绍，如果采用氢氧化钠沉淀法进行回收，沉淀后的废水含镉量仍然在100ppm以上。如果采用硫化物(硫化铁或硫化锰)进行处理，则废水中镉含量可降到1ppm以下。

镀 铜

在美国镀铜多数用于多层电镀的底层和中间层。其中底层镀铜大都采用氰化镀铜体系，而中间层镀铜大都采用酸性镀铜体系。两个体系相比，酸性镀铜的分散能力比氰化镀铜差得多。最近 Udylyte 公司提出一种预镀铜的新工艺配方(High Throu Acid Copper)，它的分散能力比普通酸性镀铜、预镀镍及预镀焦磷酸铜好得多，其质量接近氰化镀铜的水平。然而成本只有预镀镍或焦磷酸铜的1/10左右，而且结合力好，废水处理简易。该公司介绍以上三种配方如下：

氰化镀铜：

	最佳	范围
金属铜	31.5克/升	30~37.5克/升
游离氰化钠	11.3克/升	7.5~15.0克/升
氢氧化钾	18.8克/升	15.0~33.7克/升
铜的添加剂		
(No. 20)	5.0%(体积)	4.0~8.0%(体积)
镀液温度	60°C	60~70°C
阴极电流密度	2~4安/分米 ²	
阳极电流密度	0.5~2安/分米 ²	
电压	2~6伏	
搅拌	根据需要而定	

酸性镀铜：

	最佳	范围
硫酸铜		
(CuSO ₄ ·5H ₂ O)	165克/升	135~180克/升
硫酸	75克/升	60~90克/升
氯离子 Cl ⁻	45毫克/升	30~90毫克/升
阴极电流密度		2.2~8.6安/分米 ²

阳极电流密度 1.1~3.2 安/分米²
电压 3~9 伏
镀液温度 24~30°C
搅拌 快速搅拌

酸性预镀铜:

硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60~90 克/升
硫酸 150~225 克/升
氯离子 Cl^- 40~100 毫克/升
光亮剂 若干
电流密度 0.8~2.0 安/分米²
时间 2 分钟以上
电压 1~3 伏

镀 铬

装饰性镀铬

在美国装饰性镀铬多数用于汽车零件、用电器、建筑材料以及生活用具等方面。美国的汽车大都是露天停放,较多时间受到日晒雨淋。到了冬天在高速公路上撒了大量海盐以防止积雪减少行车事故,而汽车就在撒满海盐的公路上行驶。在这些不良的条件下汽车仍然不容易生锈。据美国通用汽车公司 Pontiac 电镀厂介绍,该厂是根据电化学保护原理采用不同镀层进行搭配,即通过不同镀层的不同电化学电极电位来提高装饰性镀铬层的抗腐蚀能力的。

Pontiac 电镀厂镀层搭配方法是:钢铁底层→氰化镀铜→光亮酸性镀铜 17.5~20 微米→半光亮镀镍 17.5 微米→镀高硫镍 0.3~0.8 微米→镀光亮镍 17.5 微米→镀封闭镍 1.2~2.5 微米→装饰性镀铬(在镍层上形成微裂纹的铬镀层)。该厂认为,这样的装饰性镀铬层比一般同样厚度的铜→镍→铬镀层抗腐蚀能力高 5 倍。

三价铬镀铬

一般装饰性镀铬溶液采用 CrO_3 即六价铬配制的,由于六价铬毒性大,其废水必须加以严格处理,使六价铬还原成为没有毒性

的三价铬,以免给环境造成严重污染。为了彻底解决六价铬的毒性问题,美国目前开始直接采用三价铬配制成镀铬溶液进行电镀,其主盐为硫酸铬 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 或氯化铬 CrCl_3 。

Harshaw 化工材料公司介绍硫酸铬体系的三价铬镀铬的操作条件如下:

镀液温度: 15~30°C

pH 值: 2.7~3.5 (最佳 3.1~3.3)

阴极电流密度: 80~100 安/英尺²

搅拌: 要求均匀缓和搅拌

阳极: 采用石墨电极板及钛挂钩

沉积速度: 当电流密度为 100 安/英尺² 时,每分钟镀铬速度为 0.075~0.125 微米。

目前在美国三价铬镀铬与六价铬镀铬的质量几乎是相等的,只是三价铬镀层的表面颜色与不锈钢相类似,而与传统六价铬镀层的颜色有差异。在目前的镀铬产品中三价铬镀铬和六价铬镀铬约各占一半。

Udylite 公司介绍汽车轮胎外罩用三价铬电镀后放在美国寇尔海岸曝晒试验 15 个月质量完全合格。

镀 银

在美国镀银主要是用于电镀电子元件器件以及生活上的装饰品和日用品。美国的专家们认为银在大气中是不稳定的,它将被氧化而消耗。为了防止镀银层氧化和变色采取钝化等许多措施,消耗不少银层,也只能起缓蚀作用。因此在电子工业中它已逐渐地被其它贵金属镀层及可焊性镀层所代替。

目前美国镀银工艺中有氰化镀银和无氰镀银。其中无氰镀银体系大都处于研究阶段中,未见正式投产。据介绍,在无氰镀银体系中硫代硫酸钠配方的质量是处于领先地位的。在投产的镀银工艺中绝大部分都是氰化镀银体系。Sel-Rex 公司介绍该公司的氰化镀银配方及镀层质量如下:

金属银总含量 10 盎司/加仑

氰化钾平均量	10 盎司/加仑
碳酸钾	2 盎司/加仑
工业银的光亮剂	4 毫升/加仑
pH 值	12.5
镀液温度	21°C
搅拌	强有力的
阳极面积: 阴极面积	2:1 或更高些
阳极	纯银
阴极电流密度: 挂镀	30 安/英尺 ²
滚镀	10 安/英尺 ²
每 0.0001 英寸沉积所需要的时间	
挂镀	30 安/英尺 ² 1.2 分钟
滚镀	10 安/英尺 ² 3.7 分钟
电镀速度: 挂镀	67 毫克/安·分钟
滚镀	60 毫克/安·分钟
镀层质量: 含量	99.9%
硬度	80~120 努普(Knoop 即硬度单位)
接触电阻	0.4 毫欧
沉积重量(当 0.0001 英寸厚度时)	17.2 毫克/英寸 ²

此外, 美国还有一种无氰磷酸盐镀银工艺, 电流密度最高可达 20 安/分米², 它是用于选择性快速镀银, 镀银层经过缓冲剂处理后抗变色性能良好, 也不会产生一般镀银层那样的电迁移现象。

镀 金

美国镀金主要是用于电镀电子元件或器件以及装饰品。金在大气中是稳定的而且永远不被氧化, 所以被视为不消耗的金属。近年来全世界工业上黄金使用量大大超过黄金的开采量, 因此黄金的价格逐年增涨。为此在美国电镀工作者协会 67 届年会上安排了如何节约黄金的专题讨论。在讨论中介绍节约黄金的措施有如下几个方面:

改善配方

从不断改进镀金的配方着手, 提高镀金层的质量, 从而使最薄的镀金层能够满足产品的质量要求。例如集成电路、印刷电路、波导元件、继电器开关以及接插元件等等都采用这样方法来节约单位产品的黄金用量。Sel-Rex 公司介绍的配方、操作条件及镀层的质量如下:

金含量	8 克/升
pH 值	5.75
镀液比重	15°波美
镀液温度	60°C
镀液搅拌	强烈的
阳极: 阴极	2:1 或更高些
阳极	铂阳极
阴极电流密度(挂镀)	3~5 安/英寸 ²
(滚镀)	1~3 安/英寸 ²

每 0.0001 英寸沉积所需的时间:

挂镀	3 安/英寸 ²	12 分钟
滚镀	1 安/英寸 ²	38 分钟
电镀速度: 挂镀	120 毫克/安·分钟	
滚镀	120 毫克/安·分钟	
镀层质量: 含量	99.99%	
硬度	50~80 努普(Knoop 即硬度单位)	
接触电阻	0.3 毫欧	
沉积重量(当 0.0001 英寸厚度时)	31.70 毫克/英寸 ²	

选择性镀金

目前在电子元器件上需要镀金的部位采取有选择地进行局部电镀, 例如集成电路框架只在中心点上镀金, 八脚管座需要超声或热压焊接部位才镀金。这样就可以节约黄金 80~90%。选择性镀金的电流密度比一般镀金大, 目前美国大都采用如下的配方及操作条件:

镀液中金浓度	15~30 克/升
温度	50~66°C
pH 值	5.8~6.2

阴极电流密度

50 安/分米²

脉冲镀金

根据 Sel-Rex 公司介绍, 为了改善镀金层质量, 脉冲镀金工艺中采用方波脉冲, 频率 1,000 赫, 脉冲时间 100 微秒, 电镀时间 1,000 微秒, 脉冲峰值电流是电镀电流的 10~12 倍。脉冲镀金的镀层是均一、致密的细晶, 其密度可达 19.24, 接近黄金的理论密度(19.26), 从而提高了耐磨性和耐蚀性。据介绍, 该公司有一种产品在镍镀层上进行脉冲镀金, 镀金层的厚度为 2.5 微米, 结果做插拔试验, 接触压力为 200 克, 可以插拔 3,000 次以上, 这样就可以用较薄的镀金层来满足产品的耐磨性等的要求。

代金镀层

为了节约黄金, 采用其它金属镀层或合金镀层来代替镀金层, 以前曾经有过金铜、金铜、金铜、金锡、金镍以及金银等合金层作为代金镀层。但是有的镀液难以控制, 有的抗蚀性差或是有的有毒性。迄今要算电镀金银合金的质量为最好。Sel-Rex 公司试验成功了 12 开的金银合金, 即在铜件上镀一层 12 开的金银合金, 再镀上一层 23~24 开的金镀层, 镀完后再在热水中煮 10 分钟就可以得到良好的抗蚀性金镀层。

在代金的镀层中根据不同产品对镀层的要求, 还有镀钯、镀钯镍合金、镀银、镀锡铅合金以及化学镀镍等的镀层。目前集成电路管座插脚、二极管、三极管以及多极管等都已采用镀锡铅合金镀层或化学镀镍层代替镀金层, 从而节约了大量黄金。

可焊性镀层

美国的电子元件器件焊接部位大都从原来的电镀贵金属或镀铜改为可焊性镀层, 主要的目的是节约贵金属、降低成本, 同时提高焊接的质量。原来三极管的工艺是先把管脚镀上金, 当三极管焊上电路之前又要把镀

金层刮掉, 重新沾上锡进行焊接, 这是很大的浪费。所以象这样管脚镀金完全是可以节省下来的。为此在电子工业中可焊性电镀工艺发展十分迅速。它的产量在电子电镀工艺中是领先的。其中镀锡铅合金尤为突出。美国 Fidelity 化工产品公司介绍配方及操作条件如下:

镀锡铅合金:

	最佳	范围
金属锡	217.5 克/升	180~240 克/升
氟硼酸铅	400 克/升	330~441 克/升
硼酸	30 克/升	22½~30 克/升
添加剂 2500*	2% (体积)	2~4% (体积)
温度	70°F	70~110°F

电流密度

(挂镀) 15 安/英尺² 低于 80 安/英尺²

(滚镀) 5 安/英尺² 低于 15 安/英尺²

过滤 不需要

搅拌 阴极移动

阳极: 阴极 1:1

镀锡:

金属锡 2~6 盎司/加仑 (以氟硼酸亚锡计)

氟硼酸 25~40 盎司/加仑

硼酸 4 盎司/加仑

添加剂 2137* 为体积的 1~4%

温度 21°C (18~60°C)

阴极电流密度 (挂镀) 25~35 安/英尺²
低于 150 安/英尺²

(滚镀) 5~10 安/英尺²

阳极 锡 (装在阳极袋或阳极框内)

阳极: 阴极 1:1

搅拌 阴极移动

镀液比重 6~9°波美

过滤 不必要

塑料电镀

塑料电镀一般都要采用铬酸粗化和钨敏

化然后才能进行化学镀铜和电镀其它镀层。美国目前不采用铬酸粗化和钼敏化，而是在塑料工件表面沉上一层纯铜粉使之能导电，接着进行电镀所需要的镀层。这样可以避免六价铬污染同时节约贵金属钼，从而简化工艺，降低成本。

Sunbeam Appliance 公司介绍：先把 90% 三氯乙烯和 10% 乙醇混合在一起成为混合溶剂，然后在每立升混合溶剂中加进纯铜粉 200~250 克，铜粉的细度为 50~150 微米，用机械或电磁搅拌一分钟，接着把塑料工件浸入溶剂中。由于混合溶剂的作用使塑料工件表面产生膨胀和溶解作用，这样铜粉就粘附在工件表面上形成一层薄薄的铜膜，它起着导电作用，这样就可以进行电镀了。

如果对塑料工件的装饰性要求更高一步，那还要把已形成铜膜的工件浸入 10% HNO_3 溶液中 15 秒使表面铜膜更加光亮，然后洗涤工件，接着在化学镀镍溶液中镀上一层光亮的镍膜，其配方和工艺条件如下：

NiSO_4	50~60 克/升
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50~60 克/升
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	100~120 克/升
温度	70~90°F
时间	15 分钟

以后就可以象其它塑料电镀工艺一样进行镀光亮镍和镀铬。但是要特别注意塑料工件在浸铜粉之前必须用软轮抛光，使之表面平滑光亮，才能保证铜膜的质量。

化 学 镀 镍

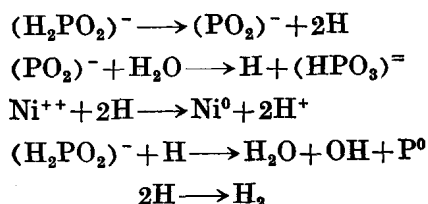
美国开发石油和天然气输送的设备和管道阀门曾经受着硫化物严重腐蚀，后来找到化学镀镍才得以基本解决。化学镀镍层实际上是镍磷合金层，即含磷量为 8~12% 的镍镀层。化学镀镍层还具有耐磨和润滑性能，它不仅可以在钢件上沉积，还可以在铸铁、铜及铜合金、铝合金、不锈钢以及钛合金等

的工件上沉积。

Stapleton 公司介绍化学镀镍磷合金的配方及操作条件等如下：

次亚磷酸钠	16.8 磅
液体硫酸镍	2.5 加仑
添加剂 405 号	75.0 加仑
添加剂 410 号	3.0 加仑
温度	185~192°F
pH 值	4.6~4.9
沉积的速度	一般为 12 微米/时 最快为 17 微米/时
镀层的厚度	50 微米
硬度 R_c	50~65

该公司认为化学镀镍可以用下列反应式来解释：



除了镍磷合金以外，在化学镀镍工艺中还有镀镍磷铜合金和镍硼合金。

美国 Shiplay 公司介绍该公司的化学镀镍磷铜合金镀层含镍 87%、含磷 12%、含铜 1%。目前这种镀层用于精密光学仪器、铸模工具及电子计算机记忆元件，耐磨性和耐蚀性都十分优良。它在 Taber 磨耗试验机上测定的磨耗指数达 2.6。该公司也介绍化学镀镍硼合金溶液采用二甲基胺基硼烷为还原剂进行化学镀，其镀层含硼量为 0.25%，其电阻率为 18 微欧/厘米，目前已用于电子工业的导电和焊接镀层。

美国通用电气公司 (General Electric Company) 化学镀镍硼合金的操作条件如下：

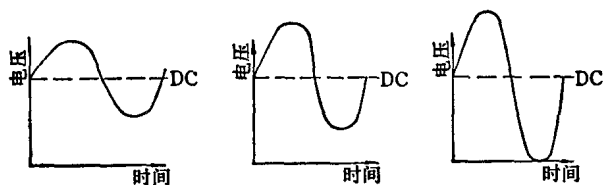
溶液温度	66° ± 1°C
pH 值	7.0~7.2
搅拌：采用挂棒移动方法	3.35 ± 0.5 米/分钟。

生产效率 61.4~122.7厘米²/升

该公司的化学镀镍硼合金主要是用于电子元件器件以及电器零件的导电和焊接。

铝件氧化

美国的铝件一般采用直流电或交流电进行氧化,要想获得较厚的氧化层总是要提高溶液的浓度、提高电压以及降低溶液的温度。美国Sanford Process公司介绍采用一种交直流叠加电源,在低压和室温的条件下,铝件进行氧化便可获得硬质厚膜的氧化层。该公司采用的直流电源电压为20伏以下(一般只要18伏)。交流电源为单相或三相输入。据介绍可以采用不同波形,交直流振幅比可以改变,但最好是100%振幅比,即反向电压接近于直流电压,如下图(3)所示。



(1) 50% AC组分 (2) 75% AC组分 (3) 100% AC组分

该公司的配方如下:

硫酸 200 克/升
弱酸添加剂* (1/3硫酸量)

采用交直流叠加氧化方法所获得的硬膜氧化层比在高电压下获得氧化层有更多的优点:①氧化膜更均匀;②耐磨性能更高;③边缘部分的缺陷少;④绝缘性能更高;⑤膜的多孔性和韧性更好;⑥不需要冷冻措施,节省设备投资;⑦采用低电压节约能源;⑧成本低廉,操作简便。

磷 化

早在1915年,美国人Clerk W. Parker

就研究成功了保护钢铁抗腐蚀的磷化工艺。当时磷化成膜的时间为2.5小时,他成立了Parker磷化公司。1928年该公司提出Parkerizing磷化工艺专利成膜时间缩短为1小时,后来经过改进缩短为30分钟。但是当时认为时间还是太长,不能满足生产发展的要求,Parkerizing磷化工艺的推广受到一定限制。以后成膜时间缩短为10分钟,改名为Bonderite磷化工艺专利。后来继续缩短到5分钟、2分钟。1934年Bonderite喷涂大面积磷化工艺成膜时间为1分钟。1940年公布的Bonderite带料连续磷化涂层工艺成膜时间为5秒钟。由于成膜时间大量缩短,加工手段和装备就简化得多了,产量大大增加,基建投资和生产成本也都大大降低。

Parker公司的经验介绍:在磷化液中加入微量的铜粉和少量的氧化剂就可以大大缩短成膜时间。在磷化液中加入适当少量的镍盐和钴盐就能使磷化膜的结晶明显细化。在磷化液中加入适当少量的钙盐及钡盐就能使磷化膜的结晶变为无定形结晶,使之均一、细致,从而提高了磷化膜的质量。

Parker公司磷化工艺有四百多种配方,在不同的金属不同的产品上采用不同的磷化配方,简单归纳起来有如下几个大类:

钢件

(1)磷酸锌工艺:

- ①常规转化膜配方,②加钙改性配方,③有机物加改性配方。

(2)磷酸铁工艺:

- ①清洗同时成膜一步法配方,②氧化加速成膜的配方,③钼酸盐和磷酸盐混合配方,④含铬盐的改性配方。

铝件

(1)铬酸氧化工艺。

* 美国专利号2743221(1956)。

(2) 铬酸氧化与 $\text{CrO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ 混合液工艺。

(3) 磷酸锌工艺。

(4) 钼酸盐/磷酸盐混合液工艺。

锌件(热浸锌及电镀锌层的工件)

(1) 磷酸锌工艺。

(2) 复合氧化工艺。

(3) 铬酸盐工艺。

(4) 钼酸盐/磷酸盐工艺。

Parker 公司十分重视磷化膜检测和分析仪器的配备。目前在研究室使用的主要仪器有：气相色谱仪、荧光衍射仪、液相色谱仪、电子显微镜、原子吸收光谱仪、红外光谱仪、X 射线显微能谱仪以及核磁共振光谱仪等。这些高精密的仪器对磷化的新工艺研究工作以及对产品质量的检测工作起了重要的保证作用。

电镀设备及检测仪器

生产线

(1) 槽子材料

目前槽子材料主要是改性聚氯乙烯塑料。这种塑料的工作温度为 80°C ，适应大多数镀种和清洗的温度要求。此外还有聚乙烯塑料、聚丙烯塑料以及玻璃钢。较大槽子采用钢结构软塑料或橡皮为衬里，厚度为 2~5 毫米。用金属为耐腐蚀衬里的槽子却没有见到。可以看出他们的槽子材料是向着高分子材料方向发展。

(2) 传动结构

Udylite 公司介绍悬臂式吊车电镀生产线(Side-Arm List) 和门式吊车电镀生产线。由于最近几年来工艺上采用了多级逆流漂洗。洗涤槽的数量不断增多，生产线不断增长。为了缩短生产线的总长度，节省厂房面积，尽量把洗涤槽的宽度压缩，为此在吊车上增加了两对吊钩的间距变换往复丝杠传动机构。当吊车从镀槽转到洗涤槽上空时，程序

控制器首先驱动使之靠拢，然后进入洗涤槽冲洗。相反的，当到镀槽上空时又放大距离以便把它们合理地安放在三排阳极之间。这个传动机构是装在升降滑块上的，用一根软电缆连接。升降机构仍然采用链条传动，而水平传动则改用了齿轮和齿条的驱动结构。这样可以提高水平移动的精度，保证自动控制的准确性，为电子计算机自动控制创造了有利条件。

(3) 自动控制

美国的电镀生产线大都采用电子计算机自动控制。从 Udylite 公司的 Udytrol 程序控制器可以看出，它是采用步进器、固体电路磁带控制系统与一个程控计算机系统相配合的控制器。由于采用了计算机的记忆系统，保证了程序的准确性和重现性，同时对吊车及辅助装置能够精密地控制。

(4) 加热及冷却

在自动线上塑料镀槽所用的加热及冷却器中，有管状的、盘管式的、板式的或蜂窝板式的交换器，装设在镀槽的侧壁或底部。也有采用槽外交换器的。其中聚四氟乙烯塑料管式蒸汽加热器较为新颖。这种加热器是由许多根直径为 2.5 毫米、管壁厚为 0.25 毫米的小管编织成若干软缆式的加热管束所组成的。管束的材料为氟塑料掺有石墨粉以提高其导热性能。

滚筒及辅助设备

(1) 滚筒小

工件电镀的滚筒考虑到排液通畅采用尼龙筛网结构，筛孔的名义尺寸一般为 0.02 英寸，外部用塑料档板加强，开孔的总面积比较大，而小工件也不致穿出来，很实用。

(2) 挂具

美国使用金属钛作为电镀防护材料比较普遍。他们采用钛材制作酸洗滚筒、阳极篮、挂钩以及电镀槽上的各种挂具，抗腐蚀能力强，寿命长。

在挂具中也有采用铜合金(如黄铜等)，

但应注意绝缘,在挂具不需要外露部分都涂有可剥性塑料,涂层较厚,涂一次可以使用数年。

(3) 泵及过滤器

美国输送泵的种类很多,但在电镀工厂中常用的只有三种:气动柱塞泵、离心耐蚀泵及磁力泵。

气动柱塞泵是一种计量控制泵。输液时可以防止液体与金属接触,常用于大量酸碱等腐蚀性溶液以及超纯液体的输送。离心耐蚀泵和磁力泵采用聚砜、聚丙烯及不锈钢为结构材料,有的也采用耐酸橡胶为钢结构的衬里。目前多与过滤器结合成一台整体的设备。

过滤器的滤芯较多采用涂层式的丙纶滤芯,也有采用滤纸式的。滤芯使用一定时间后就需要更换。这类的过滤器还不能做到连续生产。

美国 Century 过滤器公司生产一种全自动的周期更换滤纸的过滤机,该机在过滤过程滤纸自动地周期收卷,滤渣也就定期地被清除。每个循环周期的各个阶段都是自动控制的。这种过滤器是电镀生产线上比较理想的配套设备。

分析及检测仪器

分析及检测仪器是电镀科研和生产十分关键的部分。美国的电镀工厂一般都愿意购置较精密的仪器,促使电镀的科研和生产不断地发展。目前在美国的电镀分析和检测仪器种类较多,其中比较著名的仪器有: Egand G 公司的极谱仪, Hach 化学公司的六价铬比色测定仪, Ionics 公司的光谱仪以及 Kevex 公司的 X-射线光谱仪等。X-射线光谱仪可以测出 48 种合金元素,而且能同时定量分析出 18 种元素。

Elcometer 公司生产的便携式电磁测厚仪和涡流测厚仪有指针式的,也有数字式的。指针式测厚仪的测量精度为读数的 $\pm 5\%$, 数字式测厚仪精度为读数的 $\pm 3\%$ 。此外,

还生产有孔隙度检测仪、结合力检测仪以及基体质量检测仪等。

U.P.A. 公司生产有各种 β 反散射测厚仪、印制板孔的微电阻测试仪、涡流测厚仪以及磁性测厚仪等。其中 MP-11 型带计算机的 β 反散射测厚仪可以用 4 种探头测量不同的形状表面,一次可以测出 40 个点的厚度,并立即由计算机打出每点的厚度数值和平均值,还可以测出多层镀层的分层厚度,使用方便、迅速,而且准确。

回收设备

镀液的回收不但是可以使贵重的金属和化学药品重新得到利用,降低成本减少资源的消耗,而且可最有效的和最彻底地免除污染。目前美国回收电镀液的方法有很多,设备更是多种多样。但是归纳起来不外如下几种:

蒸发法

该法是采用加温浓缩的,就是把电镀过程排出来的洗涤水用电或蒸汽加热,使水份蒸发,当洗涤水浓缩到一定程度时输送回镀液重新当镀液使用。蒸发出来的水分通过冷凝措施成为冷凝水送回洗涤槽重新洗涤工件。常见的设备有:单效薄膜蒸发器、双效薄膜蒸发器、多效薄膜蒸发器以及减压式的薄膜蒸发器等。

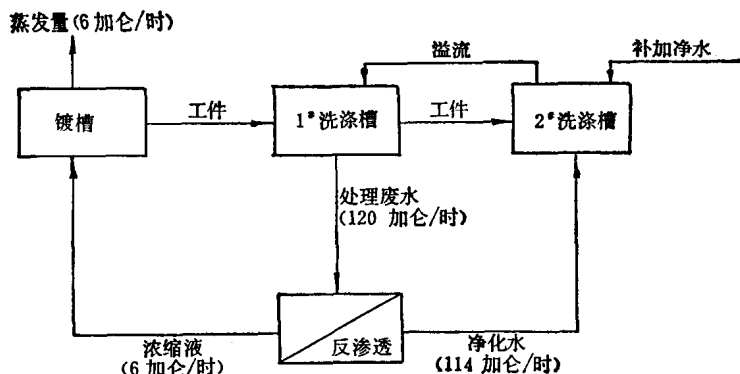
反渗透法

这种方法是在室温条件下根据反渗透原理使电镀洗涤水浓缩,浓缩后的溶液送回镀槽重新使用。同时清水也送回洗涤槽重新使用。但是反渗透薄膜的使用是有针对性的,每种薄膜只能用于一个镀种,到目前为止还不能做到通用的,更不能把几种镀液的洗涤水混在一起使用。

Osmonics 公司的反渗透装置用于镀镍的洗涤水回收,每小时处理洗涤水量为 120 加仑,其处理流程如下图。

离子交换法

该法在美国多数用于制造纯水,但也用



该公司的回收装置应用的流程图(下图)。

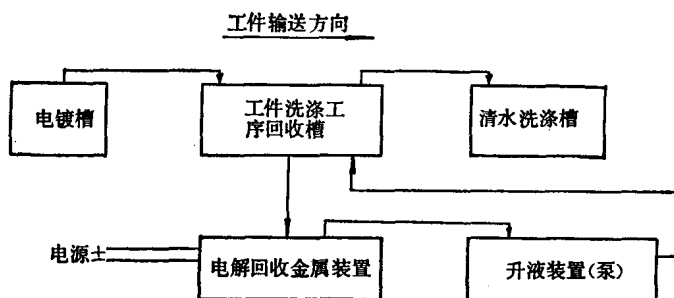
这种装置已用于试制车间酸性镀锡生产线, 镀液中含锡量为 40 克/升, 镀后采用三级逆流洗涤, 然后把洗涤水送到回收装置, 加热到 130~140°C, 添加一种药剂进行电解回收。这种添加剂一方面能

于镀液的回收以及中小型电镀工厂的废水处理。由于装置比较复杂, 设备的投资比较昂贵, 因此大都只用于回收昂贵金属的洗涤水, 例如镀铬、镀银及镀金等的洗涤水。离子交换的设备有成套的离子交换树脂固定床和移动床式的装置在美国市面上随时都可以买到。

电解法

采用离子交换树脂与电解技术相结合的方法。利用树脂把电镀洗涤水中的贵金属离子向树脂迁移, 接着利用电解法使金属离子沉积成金属, 沉积出来的金属达到电解级的纯度, 可以直接用作阳极板。目前在美国比较多的采用电解法回收镀金、镀银、镀铬及镀锡的洗涤水。

美国Dart 环保服务公司用一种阴极极化小的高效率的电解槽将废镀液中金属回收, 并制成高纯电解金属板。该公司介绍有四种方法可以减少阴极极化: ①采用较低的电流密度或较大的阴极面积, 也就是采用平板型的、大面积的多孔阴极; ②加快搅拌电解液, 使电解液中的金属离子更容易地与阴极表面接触; ③添加化学药剂减小阴极极化, 增加金属离子扩散到阴极薄膜的速度; ④提高电解液的温度, 使金属离子更容易穿过阴极薄膜。在设计电解槽时都应该考虑到这四种方法。



促使沉积下来的金属层颗粒更加精细, 另一方面防止氧化亚锡氯化。同时用 NaOH 使电解液维持 pH1.8~2.5。当电解液的浓度达 2 克/升时就开始电解。电流密度为 10 安/英尺², 电流效率为 100%, 这样结果就可以获得优质的金属锡镀层, 也就是从电镀的洗涤水中直接回收金属纯锡。

采用电解法回收, 其经济效益比较如下:

回收的金属	工艺名称	磅/年	1979年的价值(美元)
铜	酸性硫酸盐镀铜	2,500	1,850
锡	碱性镀锡	5,000	32,500
锡	酸性硫酸盐镀锡	200	1,300
银	氰化镀银	50	6,000
金	氰化镀金	157	800,000
合 计		7,907	841,650
全部回收装置的投资			98,700

从表中可以看出一年回收的经济价值相