

沈宁一 主编

表面处理新工艺

上海科学技术文献出版社

表面处理新工艺

主 编 沈宁一

编 者 沈宁一 吴以南
徐惠光 徐孝勉

上海科学技术文献出版社

表面处理新工艺

主编 沈宁一

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海市武康路2号)

新华书店经销 浙江德清洛舍印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 6 字数 145,000

1987年9月第1版 1987年9月第1次印刷

印数: 1—8,000

统一书号: ISBN 7-80513-038-8/T·18

定价: 1.40元

《科技新书目》150-297

序 言

表面处理是机械、轻工、仪表、造船、宇航等工业的基础工艺。它既是产品美化装饰、防腐蚀的通用技术,又是发展新花色品种,延长使用寿命的重要手段。近年来,随着人民生活水平的提高以及出口产品的增多,对于产品的表面处理、美化装饰提出了一系列更新更高的要求。

国内表面处理工业与国外先进国家相比,技术上有一定差距。为了使广大表面处理工作者了解国内外先进的表面处理新工艺、新技术信息,我们特编写本书。全书分两个部分:第一篇常用表面处理工艺是汇集一些成熟的、生产上行之有效的新工艺。第二篇最新表面处理工艺,包括铝与铝合金表面处理工艺、分散电镀、贵金属电镀、脉冲电镀、仿金新工艺、电镀与彩色电解上膜组合新工艺等。本书的特点是:表面处理新工艺中涉及的添加剂基本不用商品代号,而用明确的化学成分,并且大部分经过国内外的工厂生产上实践应用过。本书内容新颖,具有一定的先进性和实用性,可供我国从事表面处理生产和科研的工程技术人员、工人以及从事表面处理教育的技校、中专和大专院校师生参考。

我们希望通过本书的出版能对我国的表面处理工业的进步、发展和创新有所贡献。当然由于编者水平有限,疏漏之处在所难免,请读者批评指正。

编 者

一九八六年六月

目 录

第一篇 常用表面处理工艺	1
第一章 镀铜	1
一、氰化物镀铜	2
二、酸性硫酸盐镀铜	6
三、焦磷酸盐镀铜	11
四、铜镀层的后处理及不良铜镀层的退除	16
第二章 镀镍	19
一、电镀暗镍	19
二、光亮镀镍	21
三、缎状镍	27
四、黑镍	28
五、滚镀镍	29
六、化学镀镍	31
第三章 镀铬	37
一、镀铬层的物理化学性能	37
二、镀铬的种类及用途	37
三、镀铬过程基本原理	38
四、镀铬层的结晶组织	40
五、阳极和阳极过程	41
六、镀铬槽衬里	42
七、镀铬液成分和工作规范对镀铬层的影响	42
八、处理过多三价铬的方法	45

九、镀铬和其它电镀并用	46
十、铜-锡合金层上镀铬	46
十一、合金镀层上镀铬	48
十二、滚镀铬	49
十三、铝及铝合金镀铬	50
十四、脉冲电流镀铬法	50
十五、快速镀铬	51
十六、低浓度铬酸溶液镀铬	52
十七、铜件上直接镀铬	52
十八、四铬酸盐电镀光亮性铬	53
十九、花色镀铬	53
第四章 镀锌	56
一、氰化镀锌	57
二、硫酸盐镀锌	61
三、氯化物氨盐镀锌	61
四、氯化钾型镀锌	62
五、周期换向镀锌	63
六、锌酸盐碱性镀锌	64
七、锌镀层钝化处理	64
第二篇 最新表面处理工艺	70
第五章 铝与铝合金表面处理	70
一、阳极氧化表面处理工艺流程	71
二、铝与铝合金阳极氧化新工艺	72
三、铝氧化膜的着色技术	75
四、铝氧化膜着色后的封孔处理	80
五、铝和铝合金的阳极氧化着云彩色工艺	81
六、不经电解的表面处理	86

第六章	分散电镀	88
一、	进行分散电镀的方法	90
二、	影响微粒共析的因素	94
三、	分散镀层的应用及其工业化的状况	99
第七章	贵金属电镀	108
一、	装饰性镀金及金合金	108
二、	电镀钯镍合金	118
第八章	脉冲电镀	121
一、	基本原理	121
二、	应用举例	123
三、	电镀用脉冲电源	126
第九章	表面处理仿金工艺	133
一、	电镀仿金工艺	133
二、	离子镀仿金工艺	137
三、	不锈钢着金色	138
第十章	防护装饰性多层镍铬电镀	141
一、	引言	141
二、	双层镍和三层镍	143
三、	微观不连续镀铬	151
四、	多层镍铬电镀的抗蚀性	158
第十一章	电镀与彩色电解上膜组合新工艺	161
一、	引言	161
二、	电沉积涂敷的机理	162
三、	染料的着色电沉积涂敷(GED法)	165
四、	金色电沉积涂膜	165
五、	基体金属	167
六、	金色电沉积涂膜的日光坚牢度和耐蚀性	169

七、分散能力	170
八、色彩选配	171
九、装置	171
十、电源	171
十一、涂膜的 EPMA 分析	172
第十二章 铜与铜合金的着色	174
一、铜的着色	174
二、黄铜的着色	178
三、铜及黄铜电解着色	181

第一篇 常用表面处理工艺

第一章 镀 铜

铜镀层呈现出美丽的粉红色，但是它在空气中却易于氧化而迅速失去它原有的色彩和光泽，所以，铜镀层不能直接用作表面装饰性镀层。

铜镀层柔软、富有延展性、易于抛光。以前，钢铁件在镀镍铬层之前，一般是先镀铜，再把铜层抛到镜面光泽，但是，现在钢铁件的表面性能比过去要好得多了，具有光亮整平性的镀铜工艺实用化，采用铜层抛光工序已越来越少。

铜的标准电极电位比较正，在锌、铁等金属上的铜镀层是属于“阴极性镀层”，要是铜镀层有孔隙，这时形成腐蚀微电池，反而促使孔隙处的基体金属加速腐蚀。所以铜要镀到足够的厚度才能有效地保护基体金属。根据国际标准(ISO)规定，钢铁件上电镀铜镍铬，铜层的最低厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ (1级)~ $20\text{ }\mu\text{m}$ (4级)。

目前，铜镀层广泛用于钢铁件、锌合金铸件、塑料镀件等的防护装饰性电镀的打底层，组成厚铜薄镍的镀层结构，以节约金属镍，降低生产成本。此外，钢铁件的防止渗碳和渗氮，制作印刷线路板以及电铸模也采用镀铜工艺。

镀铜的发展已有一百多年的历史。长期来，镀铜工艺除了

少量使用酸性硫酸镀液外,生产上主要使用的是氰化物电解液。随着工业的发展,电镀加工对于环境污染日趋严重,现在,防护装饰电镀出现了不用镀铜打底的倾向。例如在室外较严酷条件使用的产品,通常省去了镀铜工序,而采用多层镍铬电镀体系。然而铜的优良特性和材料成本低,今后仍将在电镀工业中发挥它的重要作用。

现在,在生产上取得大量应用的镀铜电解液仅限于:氰化物电解液、硫酸铜电解液和焦磷酸盐电解液,三种电解液的用途和优缺点列于表1。

表1 镀铜电解液的类型、用途和优缺点

镀液类型	优 点	用 途	缺 点
氰化物电解液	能在钢铁件、锌压铸件上直接镀铜,分散能力和覆盖能力好,成本低	预镀打底	剧毒
硫酸铜电解液	光亮整平性好,成本低,溶液稳定,易于控制	防护装饰性镀层的加厚,电铸,防止渗碳	分散能力差,必须预镀
焦磷酸盐电解液	分散能力好,镀层结晶细致,无毒	印刷线路板通孔电镀,防护装饰性电镀加厚,防止渗碳	成本高,必须预镀

一、氰化物镀铜

长期来,在电镀加工中广泛使用氰化物电解液。但是,这种电解液有剧毒性,污染环境和影响操作人员的健康。多年来,电镀研究者努力探索以期找出具有氰化物特性的无氰镀铜配方,但在与基体金属结合力方面并未取得与氰化物相匹敌的电解

液，氰化物镀铜工艺仍被应用于生产。

早期的氰化物镀液只能电镀一薄层铜，然后再在酸性镀铜液中加厚，而现在由于采用高浓度镀液，使用了添加剂和周期换向电流，镀液性能已显著改善。

在氰化物镀铜溶液中，铜与铁的电位非常接近，

$$\varphi^{\circ} \text{Cu}(\text{CN})_3^- / \text{Cu} = -1.165 \text{ V}$$

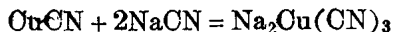
$$\varphi^{\circ} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe} = -1.47 \text{ V}$$

所以几乎不可能发生置换反应，因此广泛用作钢铁件、锌压铸件、黄铜等基体上的预镀打底，氰化铜预镀之后，基体表面覆盖了一层结合力良好的铜镀层，同时还改善了后继镀层的覆盖能力，防止了基体金属在镀液中溶解而污染镀液。

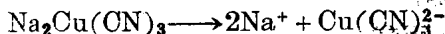
氰化物镀铜溶液是强碱性溶液，对镀件有去油污和活化镀件表面的作用，可弥补前处理的不足。

1. 氰化物镀铜的基本原理

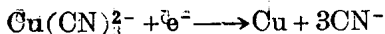
氰化物镀铜溶液的基本成分是铜氰络盐、游离氰化钠、氢氧化钠和碳酸钠。氰化物镀铜溶液是一种络合物电解液，铜以一价形式存在于镀液。



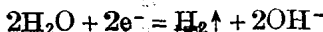
铜氰化钠络离子在镀液中按下式电离：



铜氰络离子的离解度极小，人们认为它是由铜氰络离子沉积出金属铜的。



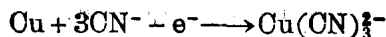
铜氰络离子的放电电位较负，所以氰化物镀铜的阴极效率不高，在铜析出时伴随着大量的氢气析出。



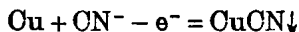
这个副反应所消耗的电量约为30~40%，因而，氰化镀铜的阴

极电流效率只有 60~70%。

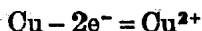
氰化物镀铜的阳极过程为：



当溶液中游离氰化物少时，发生如下反应：



CuCN 粘附在阳极表面，妨碍阳极的正常溶解，当镀液严重缺乏游离氰化物时，阳极反应为：



此时在阳极表面可观察到淡蓝色的二价铜产物。

2. 氰化物镀铜溶液组成和操作条件

氰化物镀铜溶液中铜浓度变化较大，常用的氰化镀铜溶液

表 2 氰化物镀铜溶液类型、成分和操作条件

镀液组成及操作条件	镀 液 类 型		
	预镀铜(g/l)	快速镀铜(g/l)	光亮镀铜(g/l)
氰化亚铜(CuCN)	23	45	50~70
氰化钠(NaCN)	34	57	65~92
氢氧化钠(NaOH)			15~20
碳酸钠(Na_2CO_3)	15	30	
酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)		45~60	10~15
硫氰酸钾(KCNS)			12~18
硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)			0.08~0.12
分析值			
Cu	16		
游离氰化物	7.5	6.5	
pH	12~12.6	12.2~12.8	>13
温度(℃)	32~44	55~76	55~65
电流密度(A/dm ²)	1~2	2~6	1.5~3
搅拌方式	阴极移动	阴极移动	阴极移动

的组成及操作条件列于表 2。

光亮镀铜应采用周期换向电流装置,正向通电为 15~25 s,反向通电为 3~5 s。

(1) 镀液成分的影响

(a) 铜 在氰化物镀铜溶液中,铜以铜氰络合物形式存在,它的浓度高,电流密度也可以随着上升,整平性能也好,但如果太高了,镀层性能也会变坏,而且对三废治理也是不利的。

(b) 游离氰化物 游离氰化物的作用是稳定铜氰络合物,提高阳极溶解能力,增加阴极极化,使镀层结晶细致。游离氰化物的含量控制在 7.5~20 g/l 之间,过高,电流效率降低,过低,铜氰络合物的稳定性降低,镀层结晶粗糙,阳极溶解困难。

(c) 氢氧化钠 氢氧化钠主要用来增加镀液的导电性,提高分散能力,控制和改善镀液的稳定性。

(d) 碳酸钠 新配制镀液加入碳酸钠主要是从稳定镀液,抑制 NaOH 和 NaCN 吸收 CO_2 的反应,增加溶液导电性能的角度来考虑的,但其含量超过 60 g/l 时,使镀层粗糙,电流效率降低。

(e) 酒石酸钾钠 酒石酸钾钠可以促进阳极溶解,提高工作电流密度,增加电流效率以及降低游离氰化物的浓度,使铜镀层带有光亮的外观。

(2) 操作条件的影响

(a) 温度 采用高温,沉积速度快,光亮整平性好,但温度过高会生成过多的碳酸盐,一般温度不要超过 60°C。

(b) 电流密度 电流密度受到镀液中铜氰络合物、游离氰化物的浓度以及操作温度的影响,浓度高、温度高,电流密度就可增大。

(c) 搅拌 通过搅拌可以提高沉积速度,但激烈的搅拌会

促进碳酸盐的增长,一般采用移动阴极即可。

(d) 阳极 一般用电解铜作阳极,阳极面积为阴极面积的2倍。

3. 镀液的配制方法

(1) 先在镀槽中加入槽液体积1/3的水,加热至50℃。

(2) 先溶解计算量的氰化钠和氢氧化钠,再溶解氰化亚铜,再加2/3槽液体积的水。

(3) 加活性炭2~4 g/l,搅拌2~3 h,静置过夜,过滤。

(4) 调整镀液量,分析测试各成分的浓度。

(5) 如有必要,电解半天或一天。

二、酸性硫酸盐镀铜

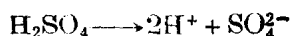
酸性硫酸盐镀铜可分为普通镀液和光亮镀液两种。由于其成分简单、易于管理、成本低廉等优点,普通镀液在工业生产上的应用已有悠久的历史,本世纪六十年代以来,随着塑料电镀的开发应用和防护装饰性电镀的需要,光亮酸性镀铜工艺取得了重要突破,具有光亮整平性能的酸性镀铜广泛应用于生产。

酸性镀铜液的缺点是钢铁件、锌压铸件不能直接在这种溶液进行电镀,由于不可避免的置换反应,造成铜层与基体的结合力极差,因此,这类镀件在酸性铜电镀之前必须先镀在氰化铜溶液进行预镀。酸性镀铜液是强酸性镀液,必须充分注意槽子、管道、过滤机等设备的耐腐蚀性。

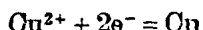
1. 酸性硫酸盐镀铜的基本原理

酸性硫酸盐镀铜溶液的主要成分是硫酸铜和硫酸,在镀液中几乎完全离解成离子



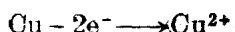


二价铜离子在阴极上还原成金属铜

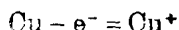


由于酸性镀铜液铜的析出电位比氢正得多,在一般情况下,阴极上不会有氢气析出,阴极效率在 95% 以上。

在阳极上铜的溶解反应是:



当阳极不完全氧化时,可能会产生 Cu^+



Cu^+ 在阳极表面也易于形成 Cu_2O



氧化亚铜即所谓“铜粉”,它易使阴极表面产生毛刺。

2. 普通酸性镀铜

普通酸性铜溶液中主要成分是硫酸铜和硫酸,它广泛用于电铸、印刷和印染滚筒上的电镀,用于制造铜箔和防止渗碳。由于镀层柔软可作为镀后抛光的打底层,不过,除非有特殊要求,抛光的工序一般是不采用了。

普通酸性铜溶液的成分和工艺规范见表 3。

表 3 普通酸性镀铜溶液成分及操作条件

镀液成分及操作条件	镀液类型		
	一般镀铜(g/l)	电铸铜(g/l)	塑料闪镀铜(g/l)
硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200	240	150~200
硫酸(H_2SO_4)	50	60~75	40~60
温度($^{\circ}\text{C}$)	22~55	22~55	22~32
电流密度(A/dm^2)	2~10	2~10	0.5~2
搅拌	空气搅拌	空气搅拌	电镀时间 2~5min

(1) 镀液成分的影响

(a) 硫酸铜 硫酸铜是提供 Cu^{2+} 的主盐, 浓度过低, 工作电流密度范围较小, 浓度过高, 冬季时会析出硫酸铜结晶体, 且降低分散能力。

(b) 硫酸 硫酸的作用是提高溶液的导电性和阴极电流密度, 增加阴极极化, 从而改善镀液的分散能力。例如在印刷线路板的通孔电镀时, 采用高硫酸浓度配方:

硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	100 g/l
硫酸(H_2SO_4)	200 g/l
氯离子(Cl^-)	40 mg/l
H-6(2-咪唑烷硫酮)	0.5~1 mg/l
OP-21(聚氧乙烯辛烷基酚醚)	0.5 g/l
温度	10~40°C
电流密度	1~3 A/dm ²

(2) 操作条件的影响

(a) 温度 镀液温度最好保持在 20~32°C 之间, 有时为了提高电流密度也将温度升高到 50°C 左右, 温度过高则镀液的光亮及整平性能下降, 光亮剂的消耗也增加。温度过低则高电流密度区镀层烧焦。

(b) 电流密度 电流密度的大小取决于镀液中铜离子的浓度、温度和搅拌等因素, 在空气搅拌或阴极移动条件下, 电流密度在 1.5~5 A/dm² 范围内, 最佳情况是在 2 A/dm², 此时应力几乎消失。电流密度小则沉积速度缓慢, 电流密度过高则镀层结晶粗糙。

(c) 搅拌 搅拌镀液可以提高工作电流密度, 加快沉积速度。国内一般采用阴极移动, 当然采用空气搅拌的效果更好, 但采用压缩空气搅拌时应辅以连续循环过滤装置。

(d) 阳极 在酸性镀铜电解液中采用含磷 0.1~0.3% 的

磷铜板作阳极,电解时,阳极表面产生一层均匀黑色的覆盖膜,既减少阳极泥渣的生成,又防止了镀液与阳极金属表面直接接触,若采用电解铜作阳极,则在阴极上容易产生“铜粉”(Cu₂O)而污染镀液。阴极与阳极的面积比为1:1。

3. 光亮酸性镀铜

在国外,早期的光亮酸性镀铜由于镀液不够稳定,镀层延展性差,用量不大,六十年代合成了性能良好的有机发光剂才大量

表4 几种光亮酸性镀铜工艺

镀液成分和操作条件	商 品 名 称			
	M-N	SH-110	KG	SH-111
硫酸铜 CuSO ₄ ·5H ₂ O(g/l)	150~220	200	200~220	140~180
硫酸 H ₂ SO ₄ (g/l)	50~70	60	60~70	50~60
氯离子 Cl ⁻ (mg/l)	10~80	40	20~80	20~40
乙撑硫脲(N)(mg/l)	0.7			
巯基苯并咪唑(M)(mg/l)	1.0			
聚二硫二丙烷磺酸钠(mg/l)	20			
聚乙二醇(g/l)	0.1			0.02
十二烷基硫酸钠(g/l)	0.05~0.1			
2-噻唑基-聚二硫丙磺酸 (SH-110)(mg/l)(H-6)		10~20		
2-咪唑烷硫酮(mg/l)		0.5~1		
聚氧乙烯辛烷基酚醚(OP-21) (g/l)		0.5		
KG-1			5ml/l	
SH-111				0.01
2-四氢噻唑硫酮(H-1)(g/l)				0.01
电流密度(A/dm ²)	3~5	2~4	1~4	1.5~5
温度(℃)	10~40	10~40	10~30	10~30
搅拌方式	空气搅拌或阴极移动	同左	同左	阴极移动
阳极	含磷铜	同左	同左	同左