

电镀新工艺资料选编

山东省机械设计研究院
山东省机械局科学技术情报站

一九七八年一月



数据加载失败，请稍后重试！



数据加载失败，请稍后重试！

前 言

自七五年十月以来，我省机械工业系统在省环境保护领导小组和省机械局的领导下，认真地开展了无氰电镀的技术推广和应用工作。到七六年底为止，山东省机械工业系统已基本全面实现了电镀无氰化。在这期间，许多电镀新工艺在我省试验、应用和推广，并取得了一定的效果与经验。

拟从明年起，逐步开展快速酸性光亮镀铜、低铬酸镀铬和低铬钝化的推广应用工作，在这同时还要搞好电镀生产自动化试点工作。

为把这些工作做好，我们选编了省内外部分电镀新技术，供有关单位参考，以此迎接全国科学大会的召开。

由于我们经验不足，所编材料中错误和不当之处在所难免，望读者批评指正。

在编写过程中，青岛市无线电仪表局、济南第一机床厂、北镇拖拉机修配厂、青岛微电机厂做了大量工作。对此，深表谢意。

编 者

一九七七年十一月于济南

目 录

前 言

以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌及低铬、无铬钝化新工艺	山东机器厂 (1)
以DPE为添加剂的锌酸盐碱性镀锌	济南柴油机厂 (5)
以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌小结	泰安电机厂 (6)
以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌的应用	烟台开关厂 (8)
以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌生产情况	济南第一无线电厂 (11)
以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌电解液中主要成分的化学分析	山东省机械工业电镀新技术推广组 (16)
铍盐镀锌和DE镀锌在我厂的应用	山东新华医疗器械厂 (18)
铍盐镀锌低铬白钝化	山东医疗器械厂 (21)
化学浸铜—焦磷酸盐镀铜应用于防护装饰性电镀	青岛电度表厂 (22)
化学浸铜—焦磷酸盐镀铜应用于AK—10连杆防渗碳	山东北镇拖拉机修配厂 (29)
无氰镀铜防渗碳及退铜工艺	张店机床维修站 (34)
焦磷酸盐镀铜电解液的化学分析	山东省机械工业电镀新技术推广组 (36)
无氰镀铜锡(四价锡)合金工艺	济南第一机床厂 (42)
硫代硫酸钠无氰镀银	青岛微电机厂 (54)
LD—75型发动发电机铝汽缸松孔尺寸镀铬	山东电影机械厂 (61)
滚镀铬介绍	山东新华医疗器械厂 (65)
镀黑铬工艺	山东电影机械厂 (67)
低铬酸——硼酸电解液镀硬铬	济南水泵厂 (69)
低铬酸——氟硼酸钾电解液镀铬	济南市新光自行车零件厂 (71)
低铬镀铬液的化学分析	山东省机械工业电镀新技术推广组 (73)
以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌	武汉材料保护研究所 (77)
以EDTA——香草醛为光亮剂的DE型无氰镀锌	广州电器科学研究所 (84)
DE型镀锌和钛盐钝化工艺的应用	广州建联窗钩厂 (99)
镀锌层低铬钝化	武汉材料保护研究所 (106)
快速光亮镀铜工艺的研究	武汉材料保护研究所 (127)
NS镀银	西南师范学院 (141)
亚硫酸盐无氰镀银	太原汾西机器厂 (149)

低浓度镀铬——介绍国内六种配方·····	山东省机械工业电镀新技术推广组 (153)
电镀生产自动线·····	山东省机械工业电镀新技术推广组 (158)
含铬废水的处理、回收及综合利用·····	山东省机械工业电镀新技术推广组 (166)
电镀中的络合物原理·····	·····南京大学化学系 方景礼 (186)
添加剂与电镀·····	·····成都工学院 谢秉仁 (228)
电镀液的分散能力·····	·····北京航空学院103教研室 (238)
电镀工艺研究中极化曲线的测量方法·····	·····武汉材料保护研究所 陈文亮 (248)

以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌 及低铬、无铬钝化新工艺

山东机器厂

一九七五年十月，我们厂在4000公升的滚镀、挂镀两用线和6000公升的吊镀环形线上采用了以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌、低铬和无铬钝化新工艺。经过大量生产的考验，效果良好。不仅提高了产品质量，更重要的是改善了劳动条件，保障了职工的健康，减少了对江河、农田、大气的污染。

一、工艺流程

化学去油→热水洗→冷水洗→酸洗→冷水洗→冷水洗→阳极电解去油→热水洗→冷水洗→酸洗→冷水洗→冷水洗→镀锌→冷水洗→冷水洗→出光→冷水洗→低铬钝化（或钼酸盐钝化）→冷水洗→冷水洗→温水洗→烘干。

二、镀液的组成及工艺条件

溶液组成	工艺类型 含量范围	DPE—I	DPE—II
氧化锌（克/升）		10~15	10~15
氢氧化钠（克/升）		100~130	100~130
三乙醇胺（毫升/升）		30~50	30~50
酒石酸钾钠（克/升）		25~40	
DPE—I（毫升/升）		1~2	
DPE—II（毫升/升）			6~8
电流密度（安培/分米 ² ）		1~3	1~3
温度		10~40℃	10~40℃

三、电解液的配制

1. 用适量的水溶解氢氧化钠，再将氧化锌用水调成糊状，在搅拌下把糊状的氧化锌加入已溶解好的热氢氧化钠的溶液中，待氧化锌完全溶解后，加水稀释。
2. 在不断搅拌下，加入三乙醇胺及事先用水溶解好的酒石酸钾钠。
3. 加入DPE添加剂，充分搅拌均匀，并通电处理。
4. 取样进行化验分析，调整至工艺规定范围内，可试镀投入生产。

四、镀液中各成分的作用及工作条件

1. 锌：以氧化锌的形式加入，也可以用锌板化学溶解或用通电处理的形式产生。锌含量高时，镀层沉积速度快，电流效率高，但分散能力差，镀层光亮度差；锌含量低时，电流效率低，沉积速度慢，但溶液的分散能力强。
2. 氢氧化钠：主要作用是与锌离子络合成锌酸盐，使阳极正常溶解，使锌离子含量保持在工艺范围内。若氢氧化钠浓度过高，则锌阳极溶解过快，镀层呈青灰色；氢氧化钠浓度过低，锌阳极易发生钝化，电流下降，沉积速度慢。
3. 三乙醇胺：它是络合剂，同时又是一种光亮剂，能使阴极极化，使镀层结晶光亮细致。它是一种非电解质，粘度又高，若加入过多，会使镀液升温太快，导电率下降。
4. 酒石酸钾钠：作为络合剂，它可以改善镀层的结晶，对减小镀层的脆性能起一定的作用。
5. DPE添加剂：DPE—Ⅰ添加剂能使镀层光亮细致，特别是在三乙醇胺存在的条件下效果更显著，它还能提高镀液的分散能力。但DPE—Ⅰ含量过高时镀层脆性增大。而加入DPE—Ⅱ添加剂的电解液，镀层厚度在20—30微米，经200℃高温烘烤时无起泡现象。在镀液内同时加入DPE—Ⅰ和DPE—Ⅱ，添加剂时，没有产生不良影响，我们正在用DPE—Ⅱ逐渐代替DPE—Ⅰ。
6. 温度：以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌电解液，在电镀时升温较快。温度低时，沉积速度慢；温度高时，镀层光亮度差，镀层表面有针孔，DPE添加剂消耗较快，最好需采用降温措施。
7. 滚筒与挂具：我们采用氯化聚醚塑料板焊接制成的六角滚筒，既耐高温又耐腐蚀，已经使用两年，仍然完整无损。我们采用铁丝挂具，用机械震动的办法来改变零件与挂具的接触点，以消除漏镀现象。

五、对镀层质量的考核

由于条件所限，无仪器检验，只是与氰化镀锌做了对比试验，其试验结果如下：

1. 镀层与基体金属的结合力：

- (1) 用小刀划两种镀层均无起皮现象。
- (2) 将两种电镀试片分别反复弯曲至折断，断口均无起皮现象。
- (3) 直径为1毫米的金属丝镀后绕成直径很小的弹簧，镀层无起皮现象。
- (4) 辊压试验：将我们的电镀零件，经电镀后进行辊压，镀层无起皮现象。
- (5) 镀锌件经电泳涂漆烘干后，镀层无起泡现象。

2. 耐腐蚀试验：

各种镀件用3%氯化钠溶液作浸蚀试验，浸蚀10天取出后相比较，两种镀锌层耐盐水性能不相上下。

用高温高湿试验21昼夜，结果，两种镀锌层腐蚀情况接近。

3. 深镀能力试验：

我们担负的各种电镀件，经电镀后均能满足生产要求，深孔件也能镀上镀层。内径10毫米，长75毫米的钢管，经电镀后，钢管内全部镀上了锌层。这证明溶液的深镀能力是很好的，与氰化镀锌相比不相上下。

4. 高温烘烤试验：

对DPE—Ⅱ为添加剂的锌酸盐镀锌，我们镀到30微米以上，经200℃的高温烘烤两小时，镀层无起泡现象。

通过大量生产实践，我们认为DPE型添加剂是一种很好的添加剂。以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌电解液，其优点如下：

- (1) 镀层光亮细致，光亮度与氰化镀锌相近似。
- (2) 分散能力和深镀能力好，与氰化镀锌不相上下。
- (3) 阴极电流密度范围较宽，在1~3安培/分米²的范围内均能得到光亮镀层。
- (4) 沉积速度快，生产效率高。
- (5) 原料立足于国内，添加剂易于合成。

六、镀锌层的钝化

为减少污水中铬的含量，防止对河水、农田的污染，根据我们厂的实际情况，我们采用了低铬钝化和钼酸盐钝化两种工艺。

1. 低铬钝化：

(1) 工艺配方

铬	酞	4~6克/升
硫	酸	0.5~1毫升/升
硝	酸	4~6毫升/升
醋	酸	15~20毫升/升
高锰酸	钾	0.4~0.6克/升
温	度	室温
时	间	7~15秒

(2) 各成分的作用

在钝化液中, 铬酐是形成钝化膜的主要因素, 如果铬酐含量不足, 就会影响钝化膜的质量, 在生产中, 随着溶液中锌含量的积累, 铬酐的含量也要相应的提高。

硫酸的主要作用是促使钝化膜的形成, 加速钝化膜呈彩色。硫酸过低, 钝化膜不呈彩色, 过高钝化膜呈雾状。

硝酸的作用主要起化学抛光作用, 过低会影响钝化膜的光泽, 过高钝化膜会呈雾状。

高锰酸钾主要起氧化作用, 能加速钝化膜的形成, 使三价铬氧化成六价铬, 延长钝化液的使用寿命, 但含量过高, 钝化膜呈紫红色。

醋酸在溶液中起缓冲作用。可以增加钝化膜的光泽和使钝化液稳定。

通过一年多来的生产实践, 我们认为低铬钝化工艺稳定、质量良好、成本低, 便于实现机械化, 更重要的是大大减轻了对河水、农田的污染。

目前我们厂对低铬钝化溶液的调整, 是凭生产经验进行。新配溶液钝化七秒钟就能形成彩色钝化膜, 随着使用时间的延长, 钝化时间也相应的延长, 才能得到彩虹色钝化膜。在生产中, 只要零件在酸洗时未过腐蚀, 电镀层结晶光亮细致, 经出光钝化后均能得到很好的钝化膜。

我们也作过高铬、低铬钝化耐腐蚀对比试验, 经试验表明, 低铬钝化膜耐磨性好, 从高温高湿、电镀工房内气体的腐蚀、3%盐水的浸蚀等对比试验, 低铬钝化与高铬钝化所形成的钝化膜, 耐腐蚀性能都没有什么差别。由于用机械操作钝化后, 空中暴露时间较长, 从钝化膜的外观来看, 低铬钝化膜比高铬钝化膜好。

2. 钼酸盐钝化:

因为我厂采用本省梁山油漆厂生产的电泳漆进行电泳。若镀锌后采用低铬钝化, 则电泳不上漆, 就是不进行钝化, 经镀锌后直接电泳, 漆膜也很薄, 且易发花, 厚薄不均匀, 我们采用了钼酸盐钝化工艺。

溶液配比:

氨 水	24~26毫升/升
钼酸铵	10~20克/升
硫 酸	4.2~4.5毫升/升
硫代硫酸钠	5~7克/升
PH	9~9.5
钝化时间	30秒

我们认为在上述配方中去掉硫酸和硫代硫酸钠对钝化膜质量无明显影响。经钝化后, 零件呈兰色—深兰色的钝化膜, 钝化时间长时呈金黄色—彩虹色的钝化膜。

通过与低铬钝化膜的对比试验表明, 钼酸盐钝化膜在高温高湿情况下, 耐腐蚀性能远不如低铬钝化膜, 但它的抗盐水性能与低铬钝化膜差不多, 在耐碱腐蚀方面, 它又超过低铬钝化膜, 而且使电泳漆附着牢固。

以DPE为添加剂的锌酸盐碱性镀锌

济南柴油机厂

DPE添加剂镀锌是碱性镀锌的一种。它有接近氰化镀锌的分散能力和深镀能力,电解液组成简单、操作方便、镀液稳定、易于维护、光泽范围较宽、镀层质量好、耐蚀性能也不错。更重要的是锌酸盐镀锌的废水没有氰根的毒害,从根本上消除了氰化物污染,对保护环境、改善劳动条件均具有很大的意义。

一、工艺过程

化学除油→热水洗→冷水洗→酸腐蚀(盐酸)→冷水洗→装挂具→镀锌→冷水洗→冷水洗→钝化→冷水洗→温水洗→压缩空气吹干(管子内孔)→烘干(70℃以下)。

二、镀液成分与工艺规范

氧化锌	10—12克/升
氢氧化钠	100—130克/升
三乙醇胺	10—30毫升/升
DPE—Ⅱ	4—6毫升/升
温度	10—40℃
阴极电流密度	0.5—4安/分米 ²
阴阳极面积比	1:1.5—2

三、电解液配制及维护

1. 电解液配制过程

①将称量好的氢氧化钠和调成糊状的氧化锌放入塑料槽中,加入1/4—1/3体积的水,进行搅拌。由于氢氧化钠溶解会放出大量的热量,使溶液温度升高,此时应不断进行搅拌,趁溶液温度高时使氧化锌充分溶解,注意防止氢氧化钠在槽底结块,使溶解过程变得困难。

②待氧化锌和氢氧化钠全部溶解后,加水补充至规定体积;加水过程中,溶液应进行搅拌,然后使溶液静置澄清、过滤,并将底部沉淀物弃去。

③加入计算量的三乙醇胺和DPE添加剂，此时溶液温度应控制在30℃以下，充分搅拌之后即可试镀。

2. 电解液的维护

①正常生产的情况下，每周分析一次氧化锌和氢氧化钠的含量。按分析结果调整氢氧化钠。氧化锌可利用控制阳极面积来调整。

②三乙醇胺一般消耗很少，每月适当补充即可。

③DPE的补充，以少加、勤加为原则，一般情况下每月加2毫升/升。

④严禁硝酸根、铬酐、铅等杂质带入槽中，掉入槽液中的镀件要及时捞出。

⑤定期过滤电解液。

四、电镀中产生的故障及排除方法

故障现象	产生原因	排除方法
沉积速度慢	锌含量低，镀液比例失调	分析调整镀液
阳极钝化	1. 阳极面积小，电流密度高。 2. 氢氧化钠含量过低。	1. 增加阳极面积。 2. 据化验结果调整镀液。
镀层呈白色，钝化后呈棕褐色无光泽。	1. 电流密度大。 2. 重金属杂质多。 3. 镀液太脏。	1. 降低电流密度。 2. 锌粉处理电解液。 3. 过滤镀液。
镀层粗糙、分散能力差。	1. 镀液温度超过40℃。 2. 氧化锌含量高。	1. 严格控制温度10—40℃ 2. 严格镀前处理工艺。
镀层起泡	1. 镀层太厚。 2. 镀前处理不干净。	1. 缩短电镀时间。 2. 严格镀前处理工艺。

以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌小结

泰安电机厂

在英明领袖华主席抓纲治国战略决策指引下，遵照上级有关部门关于新建电镀单位一律不要用氰化物的指示，在省机械局、地区重工局的关心和协助下，我厂于今年初采用了以DPE—Ⅱ为添加剂的锌酸盐镀锌新工艺。配制的两个各为1000升的吊镀槽，几个

月来镀液性能稳定、操作简单、便于维护, 镀层25微米未发现脆性。

一、工艺配方及规范

氧化锌	10—15克/升
氢氧化钠	100—140克/升
三乙醇胺	20—30毫升/升
DPE—Ⅱ	4—6毫升/升
温度	10—40℃
阴极电流密度	1—1.5安/分米 ²
阴阳极面积比	1:1.5—2

二、工艺流程

化学除油→热水洗→清水洗→阳极电解除油→热水洗→清水洗→浸盐酸→清水洗→镀锌→清水洗→出光→清水洗→钝化→清水洗→热水洗(60℃)→烘干(60℃)→入库

三、镀液的配制及维护

1. 将所需药品分别称量好。先把氧化锌调成糊状, 在不断搅拌下, 趁热逐步加入已溶解好的氢氧化钠溶液中(用1/4—1/3体积水, 不断搅拌溶解氢氧化钠, 注意防止氢氧化钠在缸底结块), 使氧化锌完全溶解, 加水至所需体积, 澄清过滤后, 放入镀槽内, 最后加入计算好的三乙醇胺和DPE—Ⅱ添加剂, 即可试镀。

2. 镀液的维护

① 锌与碱的比例应控制在1:8—12左右。

② 氧化锌、氢氧化钠应每周分析一次。三乙醇胺基本不消耗, 可一季度或更长时间加一次。

③ DPE添加剂凭经验控制, 一班制连续生产, 一般每月补加1—1.5毫升/升, 以此类推。夏季则应适当增加。

④ 在生产过程中严禁硝酸、铬离子、铅离子等混入槽中, 每隔1—2个月用0.5—1.5克/升锌粉处理一次, 并进行过滤。

以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌的应用

烟台开关厂

我们厂在全省机械工业系统无氰电镀专业会议和济南现场经验交流会的推动下,积极开展以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌工艺的试验、应用工作,并于一九七六年三月正式投入生产。

一、工艺流程

1. 化学除油:

配方: 磷酸三钠 30克/升
氢氧化钠 40克/升
碳酸钠 30克/升
洗衣粉 8克/升

温度: 80—100℃。

时间: 油污除净为止, 如发现除油液失效, 应及时更换新液, 以保证除油的效果。

2. 热水清洗二次。

3. 清水清洗残留下来的碱液。

4. 酸洗、浓盐酸。

装入酸洗的滚筒内滚1—2小时, 滚筒转速10—12转/分, 注意保持滚筒内酸液的清洁, 酸洗完一滚筒工件时, 应及时清除液面上的油污。

5. 清水洗, 入水槽中待镀。

6. 镀锌。

工艺规范:

	吊 镀	滚 镀
氧化锌	10—13克/升	10—13克/升
氢氧化钠	110—130克/升	100—120克/升
三乙醇胺	20—30毫升/升	5—10毫升/升
DPE—Ⅰ	3—6毫升/升	3—6毫升/升
		转数 4—6 转/分
温度	16—36℃	
电流密度	0.8—1.5安/分米 ²	

- | | |
|-------|----------------|
| 阳极：阴极 | 3：1（其中包括不溶性阳极） |
| 沉积速度 | 18微米/小时 |
7. 清水洗两次。
 8. 出光：

（1）硝酸	30—50毫升/升
盐酸	5—10毫升/升
（2）硝酸	5毫升/升
硝酸铵	10克/升
 9. 钝化：

铬酸	280—300克/升
硫酸	15—20克/升
硝酸	25—30克/升

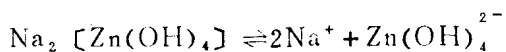
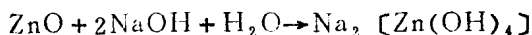
时间：钝化液中 5 秒，空气中停留 10—30 秒
 10. 清水洗两次。
 11. 热水烫（不能高于 60℃ 的热水）。
 12. 甩干。
 13. 烘干（80℃ 的烘箱）。
 14. 入库。

二、电解液的配制

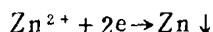
1. 将计算量的氢氧化钠加冷水进行溶解。
2. 取计算量的氧化锌，用水调成糊状。
3. 将糊状的氧化锌，在搅拌的情况下，缓慢地加到氢氧化钠的溶液中，使氧化锌溶解。
4. 将三乙醇胺加入上述溶液中，充分搅拌。
5. 将上述溶液吸入镀槽，加水至规定的水位。
6. 加入 DPE—Ⅱ（计算时以低值为好）。
7. 电解处理四小时。
8. 试镀。

三、基本原理

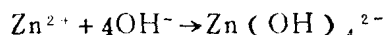
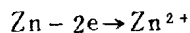
电解液配制时，氧化锌与氢氧化钠作用，生成稳定的锌酸盐，其反应式为：



通电时，在阴极上发生锌的沉积：



在阳极上，发生锌的溶解：



当电解液中加入DPE添加剂后，由于它在阴极表面上的吸附作用，对阴极反应过程产生了较强的阻化作用，提高阴极极化作用，使锌镀层结晶细致光亮。

四、各种成分的作用和影响

锌：以氧化锌形式加入，是锌酸盐镀锌中锌离子的来源， Zn^{2+} 的高低对镀层有着直接的影响。 Zn^{2+} 含量高，镀层粗糙无光，电流效率增加。 Zn^{2+} 含量低时，沉积速度慢，延长了电镀的时间。

氢氧化钠： NaOH 是镀液中的铬盐，有着良好的导电、溶解阳极的作用。氢氧化钠含量高时，电流效率下降，若 NaOH 的含量过高，会加速阳极溶解，使锌离子浓度升高；当 NaOH 的含量过低时，阳极易钝化，使锌离子浓度降低。电解液中锌与碱的比例，通常控制在1：8—12左右。

三乙醇胺：据有关资料介绍，三乙醇胺对锌有一定的络合作用，能改善镀层，消除条纹。含量在10—20克/升都能得到理想的镀层，含量过高，则会增加镀液的电阻和粘度；含量低时，吊镀会出现黑色条纹，也容易使边缘烧焦。

DPE—Ⅱ：是锌酸盐镀液中的添加剂，在电镀过程中比较稳定。在生产实践中，DPE—Ⅱ的用量为4—6毫升/升为宜。

五、各种工作条件的影响

电流密度： D_k 大，电流效率下降。 D_k 小，沉积速度缓慢，甚至挂具中间的工作无镀层。

温度：为了保证产品质量，一般控制温度在10—40℃。电解液的工作温度对阴极极化电位有较明显的影响。随着温度升高，阴极极化减小，电位向正的方向移动，因此镀层的光泽性、分散能力降低。在较低的温度下，所得镀层的光泽性、分散能力都较好，但在10℃以下，沉积速度明显降低。

六、镀液的维护

1. DPE添加剂的补充：

我厂400公升的镀锌槽三班制生产，每周添加三次，每次添加量为0.5毫升/升。

2. 过滤：每周过滤一次。

3.阳极：为了保持镀液中的锌离子浓度，需采用不溶性阳极，可用镍板或镀镍的铁板。

七、质量检查情况

质量检查由我厂检查科进行。结果如下：

检 查 项 目	氰 化 镀 锌	D P E 镀 锌	说 明
外 观	一般	一般	二者无明显区别
镀层厚度	7.5微米	8.5微米	试样为铁板，用千分尺测量
弯曲试验	无剥落	无剥落	镀锌薄板，弯曲5次
划痕试验	"	"	用划针划成网状，间距2毫米
拉伸试验	"	"	用长300毫米，Φ12元钢拉伸
深镀能力	镀锌层深7毫米 镀锌层深20毫米 好	镀锌层深4毫米 镀锌层深12毫米 较好	长度36毫米，Φ6的管子 长度40毫米，Φ8的管子

以DPE为添加剂的锌酸盐镀锌生产情况

济南第一无线电厂

一、槽液的成分及操作条件

	滚 镀	挂 镀
氧化锌	12~15克/升	10~12克/升
氢氧化钠	100~120克/升	100~130克/升
三乙醇胺	30毫升/升	10~30毫升/升
DPE—I	6~8毫升	
DPE—II		4~6毫升
电流密度	0.5~4安/分米 ²	
温 度	10~40℃	
阳极面积：阴极面积	2~3：1	