

B·H·賴依聶爾著

轻合金的电镀层

耿文范译

蒋宇侨校

中国工业出版社

輕合金的电鍍层

В·И·賴依聶尔著

耿文范譯

蔣宇侨校

中国工业出版社

本书叙述輕合金制作电鍍前表面准备方法的工艺規程和鋁合金制件、鎂合金制件、鍍合金制件及鈹合金制件鍍复各种电鍍层的工艺过程。书內較詳細地探討了防护 裝飾性鍍层和耐磨 鍍层的工艺过程。

本书可供电鍍車間的工程技術人員使用，亦可作为工业大学学生的参考书。

В. И. Лайнер

Гальванические покрытия легких сплавов

Металлургиздат

1959 第一版

* * *

輕合金的电鍍层

耿文范譯

蔣宇侨校

*

机械工业图书編輯部編輯 (北京阜成門外百万庄)

中国工业出版社出版 (北京东便門路西10号)

(北京市书刊出版事业群可証出字第110号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行，各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印張 5 · 字数 107,000

1962年11月北京第一版，1962年11月北京第一次印刷

印数 0,001—1,721 · 定价(10-6)0.66元

*

統一书号: 15165 · 1943(一机-411)

目 录

序言	4
第一章 铝合金的电镀层	5
一、概論	5
二、铝制件镀前表面准备的方法	8
1. 镀前制件的机械处理(9)——2. 化学准备(10)——3. 电 化学氧化处理(20)——4. 鋅酸盐法(28)——5. 电解沉积极 薄鋅层和黄銅层(43)——6. 在鋅酸盐溶液中的二次处理(45) ——7. 在氟化物溶液中的处理(50)	
三、铝制件的防护-裝飾性鍍鋅	59
1. 铝制件防护-裝飾性鍍鋅时的作业順序(60)——2. 按 鋅 酸 盐法准备的铝制件的电镀(62)——3. 铝制件鍍鋅后的退火(68) ——4. 带中间薄鋅层和黄銅层的铝制件的鍍鋅(71)——5. 铝 制件按 Ni—Cu—Ni—Cr 系統的防护-裝飾性 鍍 鋅(77)—— 6. 腐蝕試驗(78)——7. 铝制件的化学鍍鋅(81)	
四、耐磨鍍鋅	82
1. 耐磨鍍鋅的方法(84)——2. 鍍鋅的鋁合金汽缸(91)—— 3. 鍍鋅鋁合金的疲劳强度(96)	
五、鍍錫	101
六、其它电镀层	107
第二章 鎂合金的电镀层	110
一、概論	110
二、鎂合金制件的表面准备	112
三、鎂制件鍍层的孔隙率	119
四、鍍过銅的鎂制件的钎焊	121
五、人造地球卫星零件的电鍍层	124
六、防护-裝飾性鍍鋅以后的鎂、鋁和鋅制件的耐蝕性的 比較	127
第三章 鈦的电鍍层	133
第四章 鈦合金的电鍍层	140
一、概論	140
二、在乙二醇—氟化鋅—氢氟酸混合溶液中对鈦制件的 电化学处理	142
三、鈦制件在醋酸和氢氟酸混合溶液中与在醋酸和鉻酸 混合溶液中的处理	153
参考文献	158

序 言

輕合金在現代工業中的應用占有很大的比重。譬如鋁、鎂和鈦等輕金屬在地殼中比那些早已作為各種工業材料的其它金屬蘊藏量多而且分布廣。不但如此，輕合金具有許多寶貴的性能，在很多場合下它們是不可缺少的材料。

若在輕合金制件上鍍以各種電鍍層，來提高其耐腐蝕性和耐機械磨損性、提高其表面導電性以及使其易于釐焊等等的性能後，那末它們的應用範圍將會大大擴大。然而，由於在輕合金制件的表面上有氧化膜的存在和輕合金的負電位很強，以致給鍍取電鍍層時帶來困難。為了克服上述困難，必須利用特殊方法處理制件的表面，以便除去自然的氧化膜。在許多場合下採用鍍復中間層（常用鋅層）的辦法來克服上述困難。

本書總結了作者所有有關輕合金制件的鍍前表面準備與鍍取電鍍層諸問題方面的實驗資料及文獻資料。

書內的實驗數據一部分是作者在實驗室條件下得到的，一部分是在生產條件下獲得的。參加工作的有維利契科（Ю. А. Величко）、賈利莫娃（Г. С. Галимова）、斯莫羅多娃（З. Г. Смородова）、康斯坦欽諾娃（Г. С. Константинова）、俠金娜（В. В. Сягина）和馬連科娃（Т. М. Маренкова）。作者謹向上述諸位深致謝意。

第一章 鋁合金的电鍍层

一、概 論

鋁与不同电鍍层結合后的宝貴性能，早已引起了生产者和研究者的注意。鋁和鋁基合金具有低的比重和易于接受压力加工的性能，并且可以采用各种鑄造方法制成形状十分复杂的制件。世界鋁产量的增长速度比鉄及非鉄金属(重金属)产量的增长快得很多。在二十世紀初，鋁的世界产量只有2万吨左右，但至1955年鋁的世界产量已达三百万吨。鋁产量所以能够如此迅速的增加，正是因为鋁在地壳中蕴藏量多——8.8%（地壳中含鉄量稍高于5%）而且分布广。再因为从鋁矿中提取鋁的工艺の改良、发电量的急剧增加（电费在頗大程度上决定着鋁及其合金的价格）也都促进了鋁产量的迅速增长。在1939年至1954年期间，鋁的世界价格只增加了1.1倍，但在同一时期中銅的世界价格却增加了2.3倍，鉛的价格增加了2.8倍，鋅的价格增加了2.4倍。在世界生产当中，鋁已越过了所有那些早已进行比較大量生产的有色金属，仅次于鉄而稳固地占据了第二位。

从前几乎仅在航空工程中才使用鋁。而现在的趋势是鋁被用在航空工程上的消費量相对降低而在其它部門中的应用范围日益扩大，如：在民用建筑中、在地面运输工具制造上、仪器制造业中、在日用品生产中及其他等等。美国在1954年期间每座汽車平均需用15.9公斤鋁；每台比較新型的机器上所用的鋁制零件的重量已达22公斤。

如众所周知，鋁对于氧具有很大的亲和力，并且在鋁表面上形成氧化膜，以致使鋁的电化学位强烈改变（大約自 -1.67 伏变为 -0.5 伏）。这种氧化膜显然使鋁及鋁合金的耐蝕性提高。然而鋁表面上的自然氧化膜非常薄（約厚 10^{-5} 毫米），为了更可靠的保护鋁及其合金免受腐蝕起見，須用人工方法使氧化膜加厚和致密化，因此常在硫酸、铬酸或草酸中进行电化学氧化处理（阳极氧化处理）。除这种最普通的方法之外，在許多情况下有必要給鋁及其合金鍍上适当的电鍍层，使制件表面具有一定的性质。在鋁制件表面上鍍复电鍍层的目的是可分作如下几类：

防护-裝飾性鍍铬：为了使制件表面具有美丽的外观并保护制件免受腐蝕；

鋁制件摩擦表面的鍍铬是为了使制件防止机械磨損；

鍍鈮、鍍錫、鍍鉛錫合金：其目的在于得到具有减磨性能的表面和易于钎焊；

鍍銀：主要是在无綫电工业中用来使表面接触导电率提高；

鍍黃銅：使鋁制件与橡胶热压合时用来保証它們的牢固結合；

鍍鋅与鍍銅：用来保护螺纹零件免受腐蝕；

在电子仪器的重要零件上鍍各种特殊鍍层（鍍金、鍍鉍等）。

各种制件的防护-裝飾鍍铬获得了极为广泛的应用。照像机和保險刀具的金屬零件、冰箱的手柄、茶具及咖啡器具等的防护-裝飾鍍铬是这方面的例子。

内燃机汽缸的鍍铬（特別是在摩托車制造业中）得到了良好的效果。采用压力鑄造方法生产零件时，以鋁代鋅是有

前途的。然而这个问题目前尚未解决，因为某些铝合金难于加以电镀，而且把电镀过程运用到生产中去时必须采取特殊的办法——在实验装置上预先检验与修正工艺规程。另外，如果铝制件的电镀层不够厚（薄于50微米）时，它在室外大气中的耐蚀性比带有同样电镀层的重金属制件的抗蚀性为低。骤然看来，带有适当电镀层的铝制件在汽车工业中可能达到最广泛的应用，但是由于上述原因显然妨碍了它的迅速发展。

由于铝合金的电镀有许多特殊困难，所以在不久以前还认为在生产条件下不能保证获得稳定而可复演的结果。现将这些困难总结如下：

1. 铝制件表面上有氧化膜存在。
2. 铝的负电位强（特别是从铝表面除去氧化膜之后）。
3. 铝在酸性溶液中与在碱性溶液中皆不稳定。
4. 铝的膨胀系数与电镀层的膨胀系数不同。
5. 在镀层中产生内应力。
6. 在基体金属中和在电沉积层中有气体、特别是氢气的存在。

借助于某种方法将铝制件表面上的氧化膜除去之后，往往由于铝对氧的高度亲和力而在铝表面上又重新生成氧化膜，因此，给电镀带来十分严重的困难。

除掉氧化膜后的铝负电位很强，当被镀的铝制件浸入相当的电解液中时，电解液中的金属就力图接触析出，因此造成相当严重的困难。这两种情况皆有碍于电镀层与基体金属之间的牢固结合。

因此，铝制件电镀前表面准备方法的主要特点在于除去氧化膜并要防止氧化膜的再形成，以及当待镀制件浸入电解

液中时要阻止从电解液中置换金属的反应。同时也必须考虑到铝与被沉积于铝表面上的大多数金属之间的线膨胀系数差异很大；而且除了锌和某些场合下的铜之外，大多数电镀层对于铝来说均为阴极性质。由于这两种情况，故有必要镀取至少是为了能在室外大气中长期防蚀的颇厚的镀层。如果镀前经过适宜的表面准备，那么铝与其它金属之间的线膨胀系数虽然差异较大，但不会成为保证铝基体与电镀层之间牢固结合的障碍；这样虽在复盖层的平行层中可能不一定在一个平面上出现裂缝，但若镀层具有足够的总厚度时，不会让周围介质进入基体金属中去。

二、铝制件镀前表面准备的方法

铝制件的表面准备，在原则上与铁基体、铜基体和锌基体的制件表面准备相同。制件在镀取装饰镀层之前应予以仔细抛光，然后除去油脂和氧化膜。铝与其它合金不同之处在于它对氧具有高度的亲和力，以致常常在除去氧化膜后在阴极极化作用开始之前，氧化膜便再形成。因此，在这种情况下不仅要除去氧化膜（此膜比在其它金属或合金上的氧化膜厚数倍而且致密得多），尚须防止氧化膜的再形成，同时亦应防止被镀制件从电解液中接触置换金属。可以毫不夸大地说，铝及其合金的电镀效果主要依赖于表面准备的细致程度。适用于铝制件的几种应用比较广泛的表面准备方法分述于下：

1. 机械方法。
2. 化学方法。
3. 电化学方法。
4. 电镀薄锌和黄铜的中间镀层——电解法(Vogt-法)。
5. 锌酸盐法。

6. 其它方法。

前两种方法目前主要应用于鍍取厚的耐 磨 铬 层。而第三、第四和第五种方法主要应用于鍍取防护-裝飾性鍍层。

1. 鍍前制件的机械处理

早在1914年科納克 (Conac) [1] 就曾証明, 若将鋁制件預先做成粗糙的表面則能够鍍得良好結合的鍍层。科納克曾在含有三氯化鉄的盐酸中加工鋁制件。但是这样的处理方法不能使所有的鋁合金皆能得到良好的結果, 因此, 季列 (Guillet) 与盖斯尼爾 (Gasnier) [2] 又提出了噴砂加工鋁制件的方法。然而經这样加工过的表面仍然未能获得抗蝕性良好而又牢固附着的鍍层。当鍍取鍍-銅-鍍联合鍍层时得到了良好的結果。机械加工方法的实质在于用干砂或湿砂吹刷制件使之表面粗糙。曾經发表过如下推論: 經噴砂加工过的鋁制件与电鍍层的結合之所以改善, 是因为基体金屬与电鍍层相接触的表面積扩大所致。在这种情形下, 电沉积层在被砂粒所刻出的凹痕中表现出机械咬合作用。必須在各具体情况下根据試驗方法選擇出最适宜的粒度和形状的砂粒, 以及最适宜的空气压力。石英砂內不应含有氧化鉄。表面准备过的制件甚至長時間同大气接触之后, 在噴砂处理过的鋁制件上尚能获得良好結合的电鍍层。这是因为在深陷粗糙的表面上不可能形成連續的氧化膜。

在必須鍍取防护-裝飾性鍍层的情况下根本不能采用上述的表面准备, 因为基体金屬的粗糙性常常以放大的尺寸被电鍍层复現出来。对于薄壁制件鍍前表面准备时不能采用噴砂处理, 因为这样的制件受到砂流的压力会引致歪扭变形。这些是此法的缺点。

然而噴砂处理方法的最主要缺点，在于它对工人健康的損害以及灰尘落在附近的设备上、特别是落到机床和仪器上。如果采用湿砂来代替干砂，在頗大程度上能减小这种方法的有害作用，但在这种情况下生产率将降低。

采用某些化学方法作表面准备时，与除去氧化膜的同时尚能造成有助于基体与鍍层牢固結合的粗糙表面。从各方面来看在电鍍車間中采用化学方法作鍍前的表面准备是比较适宜的。今詳述于下。

2. 化学准备

沃克 (Harold K. Work) [3] 用化学方法对鋁和鋁合金的表面准备进行了首批的系統研究后，确定了一种方法，并对鍍复过的試件进行了腐蝕試驗。除了純鋁以外，他还研究了变形状态与鑄造状态（压力鑄造及砂型鑄造）的各种鋁合金。

采用下列四种方法作鍍件的腐蝕試驗：1) 局部浸入 1% NaCl + 1% CaCl₂ 溶液中；2) 在水蒸汽中；3) 在室外大气中；4) 在自然的使用条件下。为了提高耐腐蝕性，曾将一部分鍍复过的試件加以扩散退火来保証形成相当的合金。

曾确定出，若采用具有平滑表面的試件，在酸性电解液中不能鍍得良好結合的鍍层。在改良的（对于鋁的腐蝕性較弱的）氰化物电解液中（此种电解液采用氢氧化鋁代替苛性碱）鍍鋅时曾得到了稍好的結果。另外，往电解液中加入动物胶。电解液具有如下成分：Zn(CN)₂ 30克/升，NaCN 30克/升，NH₄OH 33克/升，动物胶为 5 克/升。温度为室温；电流密度 0.5 安培/分米²。經 5 分钟的沉积之后可在鋅上面鍍上

銅（用氰化物電解液）、鎳、鎳或黃銅。沉澱層與基體的結合和鍍層外觀均令人滿意，然而腐蝕試驗却得到不合格的結果。在潮氣和鹽溶液的作用之下鎳鍍層通常剝落，而軟的鍍層產生鼓泡。帶有13微米厚沉澱層的試件，在鹽溶液中勉強經得住一天的試驗，在室外大氣中勉強經得住2~3個月的試驗。

在輕度的使用條件下（在濕度低的室內），這樣的鍍層能令人滿意地保存兩年之久。如果經熱處理以後會使鍍層的耐蝕性顯著提高。譬如，鍍過鎳的試件另外在氰化物電解液中鍍上一薄層銅；可以在普通酸性電解液中进行以後鍍層的鍍復；鍍完以後應當於430°C經過30~60分鐘的加熱。由於在基體金屬與鍍層之間形成了合金，所以在鹽溶液中作24小時試驗之後尚未曾發現有腐蝕征兆。可以在馬弗爐中或是在硝鹽槽內來實現這樣的加熱。加熱非合金鋁制件時在430°C保溫30分鐘即夠。若減低加熱溫度，在爐內保溫的時間應當延長。加熱結構鋁合金時，為了保證基體與鍍層的牢固結合和提高鍍層的防蝕作用起見，宜採用強化退火與這種加熱的聯合處理法。

在430°C加熱有下列缺點：1）最普通的鋁合金（A）和鋁鎳（AMu）合金發生退火（回火）；2）熱處理使得電鍍過程的費用稍有增加；3）在加熱時往往使大型制件變形（發生歪扭）；4）加快腐蝕過程，而且在有銅中間層的鎳鍍制件採用這種熱處理時，是形成劈釘腐蝕的原因。據美國的特拉維爾斯（Travers）專利〔4〕認為鎳鍍的鋁制件在溫度240°C加熱時對於鋁合金的性能並無不良影響。根據沃克的資料，為了保證鋁與鎳鍍層之間的牢固結合應採取10小時以上的加熱時間。以後將說明表面經相當簡單的处理，可使

表面保持十分平滑，并且在溫度 $220\sim 250^{\circ}\text{C}$ 下經 30 分钟加热以后，就能保証基体金屬与鍍层的牢固結合。

根据所作过的研究結果和以前所发表过的有关資料，沃克曾作出結論认为在平滑的鋁表面上不利于而且亦不能鍍得不用加工的电鍍层。

在前文曾指出过，鋁制件不仅可以利用噴砂加工来造成粗糙的表面，而且亦可采用化学加工方法造成粗糙表面。化学加工方法在电鍍車間中实行起来比較容易而且方便。为了进行化学加工曾提出了很多种碱溶液、酸溶液和盐溶液（其中包括重金屬盐溶液）。加工表面用的化学方法是根据氧化膜的溶解作用和从溶液中重金屬离子的置換作用。因为受过氧化的鋁与溶液不均匀地进行相互作用，故能获得与噴砂加工时所得到的大致同样粗糙的侵蝕表面。

沃克所提出过的浸蝕溶液可以分为如下三种（表 1）：
1) 金屬盐含量高的溶液； 2) 金屬盐含量低的溶液； 3) 不含金屬盐的溶液。

金屬盐含量高的浸蝕溶液的特点是，它不仅使表面变得粗糙并且能促进有利于电沉积过程的接触膜的形成。浸蝕溶液通过接触膜中的孔隙而透入到基体金屬并且使它腐蝕。在这种情形下便形成了显明尺寸的回痕，回痕之間分布着平滑的区域。在如此起伏的表面上能牢固地保持住电鍍层。純鋁制件有时候鍍得厚度薄于 0.38 毫米的鍍沉积层。它受弯曲时能破裂但不脫离开基体金屬。这种溶液不需要頻繁的檢驗和校正，主要成分在 20% 范圍以內波动时，不影响过程的进行。鍍的濃度可用比色法測定，測定酸时可采用滴定法。氯化鍍含有銅杂质时，能形成黑色斑点。进行适当处理或加入碎鋁从溶液中将銅置換出来便可除去这种杂质。这种溶液对于鋁

的成分很敏感，是其最重要的缺点。甚至含有少量的合金成分、和为量不多的杂质都致使得到不良的镀层。因此，仅建议处理相当纯的铝制件时采用这种溶液。

表 1 浸蚀溶液的成分

溶液的 类别	符号与规格	水	HCl(比重为1.1)	金属盐
		厘米 ³ /升	毫升/升	克/升
1	Fe1, 低的铁盐含量	805	89	1 Fe
	Ni1, 低的镍盐含量	500	500	4NiCl ₂ ·6H ₂ O
	Mn1, 低的锰盐含量	667	333	4MnSO ₄ ·2H ₂ O
2	Ni2, 高的镍盐含量	500	500	225NiCl ₂ ·6H ₂ O
3	不含金属盐	按容量, 3 份的 HNO ₃ (比重 1.42), 1 份的 HF (50% 的)		

大多数的铝合金宜采用金属盐含量低的浸蚀溶液，然而若用来浸蚀非合金的铝和具有共晶组织的铝合金时，则得到不够令人满意的结果。因为浸蚀过的表面不可能变成如此的粗糙就如同在金属盐含量高的溶液中处理时所得到的那样，而且在浸蚀时也几乎不形成接触膜。类似溶液适用于加工那些本身具有良好耐蚀性的铝合金。一般说来，含镍的浸蚀溶液和含铁或含锰的浸蚀溶液的作用大致是相同的，但各具其特点。当迅速装入含镍溶液时，含镍溶液的温度升高并且与铝起着强烈的反应；由于镍成沉淀析出故镍盐溶液的绿色比较迅速的消失。在静置时镍便转入溶液，于是从新开始良好的起作用。含铁的溶液其行为同前，但其成分变化不那么剧烈。含锰的溶液所起作用比较弱而均匀。另外，锰铝合金亦可采用这种浸蚀溶液。总之，它的应用是比较广泛的。

具有共晶组织的铝合金作表面准备时，工业上采用不含金属的浸蚀混合液 (HNO₃ + HF)。在此种混合液中最好是

溶解少量的鋁。結果，不論是在壓鑄的制件上還是砂型鑄造的制件上皆可得到均勻的粗糙度。

各種鋁合金制件的化學準備工藝

非合金的鋁制件，不論是在金屬含量高的還是金屬含量低的酸溶液中浸蝕時，均能得到粗糙的表面，可是用第一種酸溶液時所獲得的結果更好些。處理複雜形狀的制件時，上述現象尤其明顯。雖然在 Mn 1 號溶液中浸蝕 40 秒鐘，在 Ni 1 溶液中保持 60 秒鐘或在 Fe 1 溶液中保持 30 秒均十分合宜，但採用 Ni 2 浸蝕溶液浸蝕 1 分鐘會得到更好的結果。僅對於用很硬的軋制材料制成的物件，在浸蝕溶液中無論保持多長的時間，皆難於獲得良好的結果。

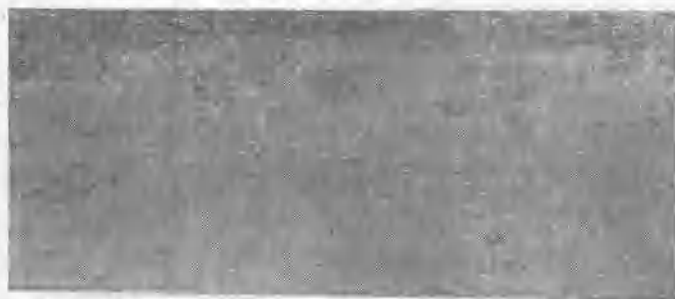


圖 1 在非合金鋁制件上的鍍鍍層。未浸蝕磨片 $\times 500$ 。操作順序：在 10%（容積）HF 中浸蝕 15 秒；在 Ni 1 或 Ni 2 溶液中浸蝕 60 秒；在 1 安培/分米² 的電流密度下經 60 分鐘的鍍鍍。照片上可見到深凹和在深凹之間有比較平滑的區域。

在第 1 圖上可看到上述溶液的浸蝕作用。對於鋁鎂合金只有用 Mn 1 溶液中浸蝕後，才可得到良好的結果。在浸蝕溶液中若有鍍或鍍存在，在鋁鎂合金上也能鍍得外觀良好的

鍍層，然而在鹽溶液中或室外大氣中置放以後，鍍層卻很快剝落。在含錳的溶液中建議浸蝕16~20秒鐘，這時工作物的表面獲得均勻的浸蝕外觀（圖2）。對高強度的合金浸蝕時，雖然在個別情況下用金屬含量高的溶液浸蝕能得到良好的結果，但最好還是在金屬含量低的溶液中进行浸蝕。然而起決定性作用的却是鋁合金的狀態而非浸蝕溶液的成份。譬如，冷作硬化的杜拉鋁在鍍前若未最仔細地加以浸蝕，則在室外大氣中鎳鍍層便易于從基體上剝落。



圖2 鎳鋁合金上的鎳鍍層。在0.5% HF中經過15秒鐘的浸蝕試片 $\times 500$ 。操作順序：在10%（容積）HF中浸蝕40秒；在MnI₂溶液中浸蝕17秒；用刷子刷淨；在2安培/分米²的電流密度下經過1分鐘和在1安培/分米²下經過30分鐘的鍍鎳。

用壓鑄法鑄成的鋁合金制件，鍍前應在不含金屬鹽的浸蝕溶液〔3份HNO₃（比重1.42）加1份50%的HF〕中處理，以便造成電鍍所必要的粗糙表面。

對於大多數的這種合金在浸蝕溶液中持續30秒鐘足夠；但在具體場合下，可根據實驗方法確定出浸蝕時間。同時，可以廣泛地變更硝酸與氫氟酸的比率。此種合金在HNO₃-HF混合溶液中浸蝕的效果，可從第3圖和第4圖上看出。



图3 AJ12号压铸铝合金上的锌镀层。在0.5%的HF中经过15秒钟腐蚀的试片 $\times 500$ 。操作顺序：在碱液中除油直到强烈析出气体时为止；在酸的混合液中经过30秒浸蚀，于电流密度2安培/分米²下经过30分钟的镀镍。镀层伸入基体金属的结构之内。



图4 A108号压铸铝合金上的锌镀层。在0.5%的HF中经过15秒钟的浸蚀试片 $\times 500$ 。表面准备规范和镀镍规范与图3同。

对于砂型铸件，应根据它的铸造条件和所得合金的组织，选择为表面准备和镀取镀层的最适合的规范。在第5图上所表示的合金，它的组织像纯铝（工业纯铝）的组织与压