

电 刷 镀 溶 液

李基森 龚秀英 何子鑑 等著



上海科学技术文献出版社

序

随着现代科学技术的不断进步，机械设备及零部件的设计亦必须适应高效率、长寿命的需要。有时，为了适应机械性能的特殊要求，需要采用如钛、钨、镍、钴等特殊金属材料制造的设备。如果整体设备使用这些金属，不仅价贵，而且达不到良好的锻造、铸造、机械加工、热处理和焊接性能的要求。这就提出了能否在普通金属表面形成一种特殊的工作面——金属涂层的课题。热喷涂是解决这个问题的最好技术之一。但是，如要在机械零件表面形成几微米厚度的薄金属层，热喷涂技术是不能适用的，而本书介绍的电刷镀技术是解决这一难题的最先进的技术。

据发达的工业国家统计，由于零部件磨损、腐蚀而造成的损失占国民总产值的4%左右，这是长期以来期待解决的问题。在机械修复技术中，电刷镀是理想的技术。它对于精密机械和仪器的微量磨损的修复是理想的；对大型机械的局部不解体修复更显其长；对野外、现场抢修更为独特。几年来的实践表明，电刷镀技术是当前修复机械零部件的最经济、最简单的方法。因而被列为国家“六五”和“七五”期间的重点新技术推广项目之一。

电刷镀技术离不开电刷镀镀液，因为数十种的金属镀层都是从对应的电刷镀镀液中镀出来的。溶液质量的好坏会直接影响镀层的性能和修复的成败。因此，把近百种电刷镀溶液称为电刷镀技术的关键材料是不过分的。在短短的五、六年中，中国科学院上海有机化学研究所等单位完成了近百种溶液的研制，并

通过了技术鉴定,推向全国,对国家做出了贡献。

本书作者是中国科学院上海有机化学研究所的科技人员,他们通过本身的研究工作,并结合推广应用的实践书写了《电刷镀溶液》这本专著,无疑对深入推广应用电刷镀技术是有益的,是值得欢迎的。数年来的推广应用,工作成绩很大,但资料总结跟不上,更缺乏有系统知识的书籍,希望配合电刷镀技术的深入推广和发展,能见到更多的专著出版。

国家经委科技局高级工程师

吴庚身

编 著 者 的 话

1979年起,我们在黄耀曾教授的指导下,一直从事着电刷镀溶液的研制工作,至今由实验室已向全国推出了近百种电刷镀溶液的基本配方,与此同时,我们也做了一些推广应用的工作,如参加大型工件的修理、为各地举办了数十期技术培训班等等。在这些活动中,使我们更进一步体会到电刷镀技术确实是一项符合我国国情的理想的机械维修技术。在开展机械维修过程中,这一技术常常会神奇般地、急人所难地取得成功,并以很小的代价取得较大的经济效益。正是由于它所具有的一系列优点,而深受机械维修者的欢迎。

在推广应用中,我们了解到大多数从事电刷镀技术的工作者是从事机械维修的技术人员和工人。他们具有丰富的机械方面的知识,然而对于电镀、电化学、一般化学却很生疏,特别是对这么多五颜六色的电刷镀溶液更感陌生。因此,我们决定为广大的从事电刷镀技术维修以及电刷镀溶液生产的技术人员和工人编写这本书。因为近百种电刷镀溶液是电刷镀的物质基础,用之能形成具有各种各样的机械性能的镀层。如果不了解这些溶液的性能,并掌握它们的应用工艺,是不能很好地掌握这门技术的。

本书力求深入浅出,从有关的基本化学开始,对电刷镀溶液做了系统的介绍,最后还安排了镀液使用问答一章,以便读者在使用过程中遇到问题时查阅。

除三位主要作者外,胡光明、沈振元同志亦参加了部分章节的编写工作。全书由李基森审定。

国家经委科技局吴庚身高级工程师领导和支持了全国电刷镀技术的研究和推广工作,深受大家的爱戴。他在百忙中对本书的编写提了不少宝贵的意见,还为本书撰写了“序”,对此深表谢意。

本书作为《电刷镀技术及其应用》一书的姐妹篇奉献给读者,如有错误或不妥之处,敬请读者批评指正。

目 录

第1章 引言	1
第2章 有关的基本化学	4
一、电刷镀溶液所需要的化学试剂	4
(一)无机物	5
(二)有机物	5
二、酸、碱、盐	8
(一)酸	8
(二)碱	12
(三)pH 值——酸碱度的表示法	13
(四)缓冲剂	16
(五)盐	17
(六)试剂的纯度和选择	19
三、溶液	21
(一)悬浊液、乳浊液和溶液	21
(二)溶解过程和溶解度	22
(三)溶液的浓度	24
四、有关的电化学问题	25
(一)阴极极化在电刷镀技术中的作用	26
(二)从电化学角度看镀层的复合	30
(三)金属钝化和阳极的选择	33
(四)置换镀层与无电擦拭	36
第3章 表面预处理溶液	38
一、电净液	38
二、活化液	41

(一)1号活化液	42
(二)2号活化液	43
(三)3号活化液	43
(四)4号活化液	44
(五)5~8号活化液	45
(六)专用活化液	46
第4章 单金属镀液	49
一、镍镀液	49
(一)特殊镍	50
(二)中性镍	52
(三)酸性镍	53
(四)高堆积酸性镍	54
(五)低应力镍	55
(六)快速镍	57
(七)碱性镍	59
(八)特种快速镍	60
(九)半光亮镍	60
(十)高平整半光亮镍	61
(十一)轴镍	62
(十二)高温镍	62
(十三)镍“M”	63
(十四)黑镍	65
二、铜镀液	65
(一)高速酸铜	66
(二)酸性铜	67
(三)碱铜	68
(四)高堆积碱铜	69
(五)半光亮铜	70
(六)轴承铜	70

三、钴镀液	72
(一)酸性钴	72
(二)半光亮机械钴	73
(三)半光亮中性钴	73
(四)碱性钴	74
四、镉镀液	75
(一)酸性镉	76
(二)碱性镉	77
(三)低氢脆镉	77
(四)镉镀层的钝化处理	78
(五)注意事项	78
五、钢镀液	79
(一)酸性钢	79
(二)中性钢	80
(三)碱性钢	81
六、铬镀液	82
(一)酸性铬	83
(二)中性铬	83
(三)电刷镀中性铬时应注意的问题	84
七、锌镀液	85
(一)酸性锌	86
(二)碱性锌	87
(三)除氢处理	88
(四)钝化处理	89
八、锡镀液	96
(一)酸性锡	97
(二)中性锡	99
(三)碱性锡	99
九、铅镀液	101

(一)酸性铅	102
(二)碱性铅	103
(三)合金铅	103
十、铁镀液	104
(一)酸性铁	106
(二)半光亮碱性铁	107
(三)半光亮中性铁	108
十一、金镀液	109
十二、银镀液	112
(一)厚银	112
(二)中性银	112
(三)低氰银	113
十三、铑镀液	114
十四、铂镀液	115
十五、钯镀液	116
十六、铈镀液	117
十七、钨镀液	117
十八、镓镀液	118
十九、砷、锑、铋镀液	119
(一)砷镀液	119
(二)锑镀液	119
(三)铋镀液	120
第5章 合金镀液	121
一、镍钨合金	121
二、镍钨-D合金	123
三、镍钴合金	126
(一)镍钴(酸性)	126
(二)镍钴(碱性)	127

四、镍铁合金	127
五、钴钨合金	128
六、钴钼合金	128
七、铅锡合金	129
八、锡锌合金	131
(一)酸性锡锌	131
(二)碱性锡锌	131
九、铟锡合金	132
(一)酸性铟锡	132
(二)碱性铟锡	133
十、镉锡合金	133
十一、锡铋合金	134
十二、金合金	135
(一)金铟合金	136
(二)其它金合金	136
十三、锡铅铋轴承合金	136
十四、巴氏合金	136
(一)锡基巴氏合金	137
(二)铅基巴氏合金	137
第6章 退镀溶液及其它	140
一、退镀溶液	140
(一)镍退镀溶液	141
(二)锌退镀溶液	142
(三)铬退镀溶液	142
(四)铜退镀溶液	143
(五)镉退镀溶液	144
(六)钴-铁退镀溶液	144
(七)铅-锡退镀溶液	144
(八)焊锡退镀溶液	145

(九)铜-镍-铬退镀溶液	145
(十)退镀溶液的操作工艺	146
(十一)相应镀层的退除速度和对基体材料的腐蚀	147
二、钝化溶液	149
三、抛光溶液	149
第7章 镀液的特点与选用	151
一、镀液的特点	151
二、镀液的选用	154
(一)打底层	154
(二)快速恢复尺寸	156
(三)良好的抗腐蚀性	161
(四)硬度和耐磨性	162
(五)低的孔隙率	164
(六)良好的导电性	164
(七)低的氢脆性	167
(八)改善金属表面的钎焊性	165
(九)满足滑动轴承表面的要求	165
第8章 电刷镀溶液的分析	166
一、一般分析	166
(一)镀液的直观分析	166
(二)镀液的pH值	167
(三)镀液的比重	167
(四)冰点	168
(五)金属离子含量测定	168
二、未知电刷镀溶液的分析	185
(一)试样的制备	186
(二)元素分析	186
(三)金属离子的分析	186
(四)阴离子的分析	191

三、几种仪器分析方法的简介	207
(一)发射光谱分析法	207
(二)质谱分析法	209
(三)红外光谱分析法	211
(四)核磁共振谱分析法	212
四、分析实例	214
(一)高速酸铜-1 的剖析	214
(二)镍钨-D 合金镀液的剖析	216
第 9 章 镀液的保存与安全	219
一、镀液的保管与存放	219
二、镀液用量的估算	220
三、镀液在使用中应注意的事项	220
第 10 章 电刷镀废液的处理	222
一、电刷镀废液的特点	223
二、电刷镀废液的处理	223
第 11 章 有待研究和发展的问題	226
一、已有近百种镀液的开发应用	226
二、新镀液的研制	227
三、镀液有关的机理研究	228
第 12 章 电刷镀溶液的使用问答	230
附表 1	252
附表 2	262

第 1 章

引 言

近年来,作为机械维修的一种新技术——电刷镀技术在我国获得了广泛的应用,甚至可以这样说,只要有机械设备的地方就可应用电刷镀技术,这种说法并不夸大。这显然是与电刷镀技术用于机械维修的显著优点分不开的,如:它能以很小的代价换取较大的经济效益,工艺操作简便,投资少,上马快,镀层性能好,应用范围广。应用该技术能修复某些以其他技术难以修理的机械零部件,特别是对那些价值很高的大型零部件的不解体的局部修理更显其长。因此,在短短的几年推广应用中,就为国家创造与恢复使用价值超十亿元。这一技术也获得“机械的起死回生术”的誉称。有人将电刷镀技术和其他几种能恢复金属尺寸的工艺,如焊接、金属热喷涂、有槽电镀等作了比较(见表 1-1)可以看出,电刷镀技术自身具有几种技术的优点,又克服了它们的不足,的确是一种很理想的机械维修技术。

当然,电刷镀技术应用范围也有一定的局限性,它不能完全取代其它技术。关于电刷镀技术的内容在已出版的《电刷镀技术及其应用》一书中已作了详尽的介绍,本书不再复述。

电刷镀技术之所以能获得如此广泛的应用,是因为它能给

表 1-1 电刷镀技术和其他恢复金属尺寸的工艺的比较

判断标准	电 刷 镀	焊 接	金属热喷涂	槽 镀
结合力	非常好	非常好	一般好	一 般
精密镀覆能力	非常好	差	差	好
热变形或内应力	无	经常有	有时有	无
热裂纹	无	经常有	有时有	无
沉积速度	快	很 快	很 快	慢
密度(孔隙率)	很致密	很致密但有气孔	理论密度的 75~95%	致 密
方便性	方 便	方 便	有时方便	不方便
镀后机械加工	镀层厚度较小时, 一般不需要	经常要	几乎都要	通常要
氢 脆	无	无	无	有

出品种繁多、性能优异的数十种金属镀层,以满足各种机械维修的要求。这些镀层的获得又归结于这一技术采用了一整套专用的电刷镀溶液,诸如:表面预处理溶液、单金属和合金镀液、退镀溶液、钝化液及抛光液等等。可以这样认为,这一系列的电刷镀溶液是该技术的关键材料。因此,了解这些镀液的性能,正确掌握它们的使用方法,是用好电刷镀技术的关键;不断地开发新的镀液品种和新的应用范围,是发展电刷镀技术的关键;进一步研究镀液的电化学特性以及镀液组份与镀层性能的关系,从而指导新功能镀液的研制,是提高电刷镀技术的关键。当然,

电刷镀是一门综合性的应用科学,涉及的学科面很广,技术性也很强,镀液只是其一个方面。但是,镀层总是从镀液中产生,因而强调镀液的关键作用是一点也不过分的。

通过阅读本书,希望能够解决前述的用好电刷镀技术的问题,并为发展和提高电刷镀技术打下基础。

第 2 章

有关的基本化学

电刷镀溶液的组成与配制方法和一般槽镀液极为相似，因而有关的基本化学问题也是相同的。但是，一般槽镀都在专门工厂或在专业车间中进行，在这些工厂或车间中都配有专业技术人员；而电刷镀技术应用面广、设备简单，操作往往不在专业工厂或车间进行。一般只是在机修部门配备 2~3 名工人来从事电刷镀工作，甚至还兼作配制镀液的工作，因此他们的化学知识较少，即使在专门从事电刷镀溶液生产的人员中，化学专业人员也很少，在配制电刷镀溶液及使用中，由于缺乏化学方面的基本知识，出现了不少差错，甚至影响到配制出来的溶液的质量。近年来，随着电刷镀技术的进一步推广，生产电刷镀溶液的单位逐日增多，因此，结合目前碰到的问题，作为本书的开头，通俗地介绍一些与电刷镀溶液有关的基本化学是十分必要的。有些内容，如络合剂、添加剂等等已在《电刷镀技术及其应用》一书中作过介绍，本书从略。

一、电刷镀溶液所需要的化学试剂

电刷镀溶液是由被镀金属的盐(主盐)、其他盐(辅盐)、添加剂和水组成。这些组份都是化学物质，分为无机物和有机物两

大类。

(一) 无机物

无机物是无机化合物的简称,又可分为单质和化合物两类。

1. 单质

包括金属和非金属。

金属 如锌(Zn)、铜(Cu)、铁(Fe)、镍(Ni)、钴(Co)、银(Ag)、金(Au)等;

非金属 如硫(S)、碳(C)等。

2. 化合物

包括酸、碱、盐、氧化物、络合物等。常用的酸、碱、盐有:

酸类: 盐酸(HCl), 硫酸(H_2SO_4), 硝酸(HNO_3), 磷酸(H_3PO_4), 氢氟酸(HF), 硼酸(H_3BO_3), 重铬酸($H_2Cr_2O_7$)等;

碱: 氢氧化钠(NaOH), 氢氧化钾(KOH), 碳酸钠(Na_2CO_3 , 又名纯碱), 氢氧化铵(NH_4OH)等;

盐: 氯化钠(NaCl), 硫酸铜($CuSO_4$), 硫酸镍($NiSO_4$), 钨酸钠(Na_2WO_4), 磷酸钠(Na_3PO_4)等。

(二) 有机物

有机物是有机化合物的简称,通常指的是含碳氢元素的化合物。把研究有机物的化学叫做有机化学。组成有机物的元素除碳以外,通常还有氢、氧、氮、硫、卤素和磷等。无机物一般指的是组成里不含碳元素的物质,但是有些简单的含碳化合物,如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐,其组成和性质跟无机物很相近,一向把它们作为无机物。

有机物种类繁多,目前从自然界发现的和人工合成的有机物已达数百万种,而无机物只有十几万种。

一般说来,有机物具有以下主要特点:

大多数有机物难溶于水,易溶于汽油、酒精、苯等有机溶