

第6篇 电 镀

- 主 编** 沈品华 (高工 上海永生助剂厂)
- 编 写 人** 沈品华 (高工 上海永生助剂厂)
- 陈春成 (教授级高工 上海永生助剂厂)
- 张景权 (教授 哈尔滨工业大学)
- 安茂忠 (教授 哈尔滨工业大学)
- 屠振密 (教授 哈尔滨工业大学)
- 王素琴 (副教授 哈尔滨工业大学)
- 陈松棋 (高工 上海飞机制造厂)
- 储荣邦 (高工 南京 724 研究所)
- 何生龙 (工程师 上海大庆电镀厂)
- 主 审** 张立茗 (教授级高工 机械工业部武汉材料保护研究所)
- 李国英 (教授级高工 机械工业部武汉材料保护研究所)
- 责任编辑** 李骏带 (高工 机械工业出版社)
- 王兴垣 (高工 机械工业出版社)

第 1 章 概 论

1 镀层的主要特性及用途

1.1 防护性镀层

镀种有锌、镉、锡及其合金,如锌镍、锌铁、锌锡、锌钛、镉铁、锡镍等,主要用于钢铁件在大气和其他环境中的防锈防腐。作用与涂装相似,但镀层有金属感,而且具有导电性和可磨性。如螺丝类产品只能用电镀而不能用油漆来防腐。这类镀层大都为阳极性镀层,有较好的防锈能力。由于光亮电镀的实现,这类镀层经后处理后也具有一定的装饰性。防护性镀层占全部电镀层的 60% 以上,所以应用面较大。主要用于标准紧固件、仪器仪表底板和零件,在汽车、农机、国防、轻工等得到广泛的应用。

1.2 防护装饰性镀层

这类镀种除要求有较高的防腐蚀性外,对表面的装饰性也有较高要求。如汽车、摩托车、自行车、机床、日用品等表面电镀铜镍铬、镀铬、双层镀铬、三层镀铬和镍镀层上镀仿金、枪色等,最终一层镀层必须带有装饰性,而且其本身要在大气中稳定和有一定耐磨性。除镀铬层、镀金层和少数贵金属及少量合金层外,最后一层往往是有机覆盖层。这种镀层,在电镀产品的占有量仅次于防护性电镀层,约占 30%。

1.3 功能性镀层

这类镀层除了有一定的防腐蚀性和装饰性外,主要用其特殊的性质和功能,因此称功能性镀层。例如:

(1) 要求硬度和耐磨性而采用电镀硬铬镀层或电镀以及化学镀硬铬镀层和复合镀硬铬层等。如气缸、活塞环、轴、模具和量具等,为了硬度和耐磨性往往采用电镀硬铬镀层。

(2) 要求导电性的如铜、银镀层;插件、印刷线路板接头、低接触电阻件等,要求镀银或镀金。

(3) 要求导电性的如镍铁和镍钴合金镀层。

(4) 要求吸热和防光反射性零件需镀黑镍、黑铬或镀锌后黑钝化。如太阳能吸热板,光学仪器和照相机零件等。

(5) 要求焊接性好的如镀铜和铅锡合金等。

(6) 电脑硬盘和 VCD 硬盘模需用化学镀电镀。

(7) 与橡胶胶合的件需镀黄铜。

还有一些特殊用途的镀层,详见各具体章节。

2 电化学计算

2.1 法拉第定律

(1) 法拉第第一定律

电解时,电极上析出(或溶解)物质的重量与通过的电量成正比。用下式表示之:

$$m = KItR = KQ$$

式中 m ——电极上析出(或溶解)物质的重量(g);

I ——通过的电流强度(A);

t ——通电时间(h);

Q ——通过的电量(A·h);

R ——电阻(Ω);

K ——比例常数。

(2) 法拉第第二定律

电极上每析出(或溶解)1克当量的任何物质所需的电量为 96500 库仑或 26.8A 时,也就是说,用同等的电量通过各不同电解质溶液时,在电极上析出(或溶解)物质的量与它们的克当量成正比。

归纳上述两个定律,可将法拉第定律阐述如下:

电解时,在电极上析出(或溶解)的物质的量(m)与通过的电量(Q)及该物质的克当量(A/n)的乘积成正比。可用下式表示:

$$m = (1/F) \cdot (A/n) Q$$

式中 F 就是电解时电极上析出(或溶解)1 克当量物质时所需的电量,由实验测得,这一电量等于 96500 库仑。这是一个常数,又称法拉第常数。

将公式 $m = KQ$ 代入上式,可得到电化当量(K)与克当量(A/n)之间的关系:

$$K = (A/nF)$$

此式表示各物质的化学当量与它们的原子量成正比,与其化合价成反比。电化当量的物理意义是表示电解时每通过单位电量所析出的物质的量,单位是(克/库仑)或 $[g/(A \cdot h)]$ 。

2.2 电化当量

与电镀有关的某些元素的电化当量见表 6.1-1。

表 6.1-1 与电镀有关的某些元素的电化当量

元素名称	元素符号	原子量	化合价	电化当量 /g·(A·h) ⁻¹	电化当量 /m·(A·s) ⁻¹
氢	H	1.0081	1	0.0376	0.010
钨	W	184	6	1.145	0.318
			5	1.374	0.382
铁	Fe	55.84	3	0.694	0.193
			2	1.0416	0.289
金	Au	197.2	3	2.452	0.681
			1	7.357	2.0436
镉	In	114.76	3	1.428	0.399
铱	Ir	193.1	4	1.801	0.500
			3	2.401	0.667
镉	Cd	112.41	2	2.097	0.582
氧	O	16.00	2	0.298	0.0829
钴	Co	58.94	2	1.099	0.305
铜	Cu	63.57	2	1.186	0.329
			1	2.372	0.658
钼	Mo	93.95	6	0.597	0.166
			4	0.895	0.249
镍	Ni	58.69	2	1.095	0.304
钯	Pd	106.7	4	0.9951	0.551
			3	1.327	0.307
			2	1.990	0.615
锡	Sn	118.7	4	1.107	0.307
			2	2.214	0.615
铂	Pt	195.23	4	1.821	0.506
			2	3.642	1.0116
铑	Rh	102.91	6	0.637	0.178
			4	0.960	0.266
			2	1.280	0.356
铅	Pb	207.22	2	3.865	1.074
银	Ag	107.88	1	4.025	1.118
铋	Sb	121.77	5	0.909	0.252
			3	1.514	0.421
氯	Cl	35.457	1	1.323	0.367
铬	Cr	52.01	6	0.323	0.0898
			3	0.647	0.1797
铈	Ce	140.13	3	1.743	0.484
锌	Zn	65.38	2	1.220	0.339
钛	Ti	47.90	4	0.447	0.124
			3	0.595	0.165
			2	0.894	0.248

电镀合金的电化当量可根据合金质量比按下列公式计算:

$$K = 100 / [(m_A/K_A) + (m_B/K_B) + (m_C/K_C)]$$

式中 K ——合金的电化当量 [g/(A·h)];

K_A ——A 金属的电化当量 [g/(A·h)];

K_B ——B 金属的电化当量 [g/(A·h)];

K_C ——C 金属的电化当量 [g/(A·h)];

m_A ——合金中 A 金属的质量比 (g);

m_B ——合金中 B 金属的质量比 (g);

m_C ——合金中 C 金属的质量比 (g)。

以含铜 90% 和含锡 10% 从氰化物镀液中电镀的低锡青铜为例, 其电化当量

$$K = 100 / (90/2.372 + 10/1.107) = 2.113 \text{ (g/A·h)}$$

2.3 电流效率

电解时, 实际析出 (或溶解) 物质的重量与理论计算应该析出 (或溶解) 的质量之比, 称为电流效率。用符号 η 表示。

$$\eta = [m / (I \cdot t \cdot K)] \times 100\%$$

式中 η ——电流效率 (%);

m ——实际析出 (或溶解) 物质的质量 (g);

I ——通过的电流 (A);

t ——通过电流的时间 (h);

K ——电化当量 [g/(A·h)]。

2.4 镀层厚度等计算

根据法拉第定律、电化当量和电流效率的公式可以求出镀层厚度、电流效率和电镀所需的时间。

一些电镀溶液的电流效率见表 6.1-2。

表 6.1-2 一些电镀溶液的电流效率 (η %)

镀液名称	电流效率	镀液名称	电流效率
硫酸盐镀铜	95~100	氰化镀银	95~100
亚磷酸盐镀铜	95~100	氰化镀金	60~80
氰化镀铜	70~75	柠檬酸盐镀金	95~100
焦磷酸盐镀铜	95~100	镀 铁	95~98
镀 镍	95~98	氰化镀镉	90~95
镀 铅	13~26	镀 铈	40~60
氰化物镀锌	95~98	镀 铂	30~50
氰化镀锌	65~75	镀 钨	90~95
硫酸盐镀锌	95~98	氰化镀黄铜	60~70
硫酸盐镀锡	85~95	氰化镀低锡青铜	65~70
碱性镀锡	65~75	镀铂锡合金	95~100

电镀 10 μm 的某些金属镀层在不同电流密度下所需的电镀时间 (min) 见表 6.1-3。

表 6.1-3 镀层厚度 10 μ m 时电镀时间 (min) 与 D_K 的关系

D_K (A/dm ²)	镀 层 时 间 (min)									
	氰化铜	硫酸铜	镍	锌	锡	镉	铁	铅	银	金
0.5	45	90	97	70	40	50	92	36	31	32
1.0	23	45	49	35	20	25	46	18	16	16
2.0	12	23	25	18	10	13	23	9	8	8
3.0	8	15	16	12	7	9	15	6		
4.0	6	11	12	9	5	6	11	4.5		
5.0		9	10	7	4	5	9	4		
10.0		5	5	4	2	3	5	2		

第2章 镀前处理

1 研磨、抛光

1.1 概述

作为毛坯的零件,表面常常是粗糙的。为了获得光亮的表面,乃至达到镜面光亮度,就需要用机械方法加以修饰。研磨和抛光是常用的修饰方法。经研磨和抛光过的铜或黄铜件(如铜字招牌等),能够获得镜面光亮。再经涂覆有机膜处理,就可以达到防护装饰的目的。

需要达到镜面光亮的电镀零件,如表面粗糙度大,镀前须经研磨或研磨后再抛光。前者用于镀件,后者常用于铜或铝件。对非光亮或不够光亮的电镀层,也往往采用抛光的方法使其达到镜面光亮。因此研磨和抛光是装饰性电镀的重要工序。

经研磨和抛光的电镀零件,不但外观光亮美观,而且抗蚀性也会有较大的提高。

1.2 研磨

研磨又称磨光。电镀行业多称打砂(粗磨光)和研光(细磨光)。研磨能整平零件表面,除去零件上的浇口、毛刺、氧化皮、锈蚀、凹痕、焊缝等缺陷。

除浇口、焊缝用普通砂轮机上的刚性砂轮磨光外,其余表面缺陷大多在抛光机上用柔带刚性的布质磨光轮。对圆柱体或具有简单平面的零件,也可用砂带研磨。

1.3 磨光机(抛光机)

磨光机通称抛光机。在电镀厂,该机是通用的,仅所使用磨光轮或抛光轮不同而已。

抛光机的机头是固定在两个轴承架上的—根轴。轴的两端带有与旋转方向相一致的螺纹,以防磨光轮或抛光轮掉落。有一种较好的设计,套装磨光轮的螺纹头是可以拆卸的,以便于维修。为了经久耐用,笔者设计的抛光机两端的螺纹头是镀过硬铬的。这样螺纹尖不容易磨损,可避免套装不牢而使磨光轮掉落的危险发生,且使用寿命大大延长。

抛光轴用皮带传动,转速一般为 1600~1800r/min。转速太快,磨光轮硬度高,表面难以磨得平整。

抛磨时,有很多粉尘产生,为安全和劳动保护,抛光机上必须装有吸尘罩。吸尘罩除起到吸尘作用外,还起到安全保护作用。

为了加强劳动保护,应选用吸尘式抛光机。吸尘式抛光机最好用地下风道,这样可保证吸尘效果,还可避免多台抛光机共用一条风道在停机时产生回风现象。吸出的粉尘要通过粉尘沉降过滤室,在室中净化后再排出。这样不会造成大气中抛灰的粉尘污染。这种过滤室是用几道孔径不同的铁丝网组成的多道屏障,第一道铁丝网孔径最大,以后逐次缩小。

对于圆柱体的零件,如钢笔套、天线杆、手电筒体、气表壳等常用自动或半自动的抛光机。对平面较大的零件,也可用自动抛光机。这样可节约人力,减轻劳动强度,如所周知,磨光和抛光工作是较强的体力劳动工种之一,对批量大、形状简单的零件应尽可能采用自动磨光。

1.4 磨光轮

除浇口、焊缝采用刚性砂轮外,其余多用柔带刚性的布质砂轮,俗称“砂头”。这种布质砂轮两面用牛皮

或铜纸,中间为实量的布,用麻线抽紧。使用时中心钻孔,套在抛光机的轴上,开动抛光机,先用旧砂轮将砂头刮平,拆卸后,用长柄板刷面上磨解了的热的骨胶或水玻璃与立德粉配制成的胶粘剂涂敷,再在砂盘中粘上砂。这一过程,称作“滚砂头”。滚砂时,要压实,这样使砂粘得牢固,使用寿命可延长许多。用钝了的磨光轮,必须要用旧砂轮将砂头上的砂刮干净,然后方可再滚上新砂。

磨光工序是由粗到细顺序进行的。就是先用粗砂(100~180目)去整平缺陷较多的毛坯,然后用细砂(200~360目)去整平粗砂丝面。

生产中,滚粘不同目数砂的磨光轮必须分开。切勿将滚粘过细砂的磨光轮用来滚粗砂,也不要吧滚粘过粗砂的磨光轮再去滚粘细砂。这样可以保证磨光的质

量。

磨光时,为了使表面平滑,往往要涂上磨光膏。磨光用的是黄色抛光膏。抛光膏涂敷的多少也有关系。这就是粗磨时涂得少,精磨时涂得多。最后一道精磨,俗称“研砂”工序。磨轮先要经下述处理:先涂一层抛光膏,然后用铁杆压平;再涂一层抛光膏,再用铁杆压平。直到砂粒表面平整、光滑、均匀地全部涂上抛光膏,磨光时很少产生火星方可。经这样处理过的磨轮,磨出的零件表面丝路细,平整光滑。

1.5 磨料

常用的磨料有人造金刚砂(碳化硅)、人造刚玉(氧化铝)和天然金刚砂(氧化铁和氧化铁等)。详见表6.2-1。常用磨料颗粒尺寸见表6.2-2。

表 6.2-1 磨光常用的磨料

序号	名称	主要成分	矿物硬度	韧性	结构形状	粒度(目)	外观	用途
1	人造金刚砂 (碳化硅)	SiC	9.2	脆、易碎	尖锐	24~320	紫黑闪光晶粒 ……	主要用于低强度金属(如黄铜、青铜、铝等)、硬而脆的金属(如铸铁、碳化物工具钢、高强度钢)的磨光
2	人造刚玉	Al ₂ O ₃	9.0	较韧	较圆	24~280	白至灰暗的晶粒	主要用于有一定韧性的中强度金属(如淬火钢、可锻铸铁、锰青铜)的磨光
3	天然金刚砂 (杂刚玉)	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ 其他	7~8	韧	圆柱	24~240	灰红至黑色砂粒	用于一般金属的磨光

表 6.2-2 常用磨料颗粒尺寸

粒度号	颗粒尺寸 /μm	粒度号	颗粒尺寸 /μm	粒度号	颗粒尺寸 /μm
40	430~355	120	125~105	240	63~53
60	300~250	150	105~85	280	53~42
80	210~180	180	85~75	320	42~28
100	150~125	220	75~63	360	28~20

1.6 粘接剂

磨料要用粘接剂粘接到磨轮上,常用的粘接剂有明胶或水玻璃加立德粉调制而成的无机粘接剂。

明胶先用冷水浸泡8h左右,使其溶胀,然后在水浴中隔水加热,待其全部溶解。胶水浓度约30%~40%,要趁热涂敷,涂敷后立即滚粘上砂粒磨料。然后让其自然干燥或在50~60℃恒温烘房中烘干。

1.7 磨光带磨光

磨光带是安装在磨光带和磨光机上的。其结构示意图见图6.2-1。

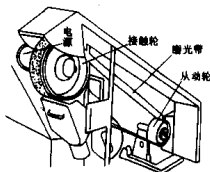


图 6.2-1 磨光带磨光机结构示意图

电动机带动接电轮,磨光带安装在接电轮和从动轮上,使带子具有一定的张力。

磨光带的带基是具有一定强度的纸或布,其表面

涂粘接剂并粘上粗细不同的磨料。粘接剂一般用合成树脂,也有使用明胶的。合成树脂作粘接剂的不怕水,并可带水磨光。用磨光带磨光有下述优点:

- 1) 磨削面积大,使用寿命长。
- 2) 使用不同的接触轮来调节带子的松紧和软硬度,可对复杂零件进行磨光。
- 3) 可以带水湿磨。
- 4) 有现成的磨光带可买。

磨光时要添加润滑剂。润滑剂由动物油、脂肪酸和蜡制成。也可使用抛光膏。

我国应用磨光带磨光的还不普遍。

1.8 抛 光

抛光一般分粗抛和精抛两类。粗抛常用直径大的和质地较硬的抛布轮;精抛用直径小而柔软的抛布轮。抛布轮的磨削力极小。为了增加磨削力,就需要在抛布轮上定时涂抛光膏。抛光膏颜色分棕黄(黄油)、白(白油)、绿(绿油)和红(红油)四种。黄油在粗抛光时应用,如抛光经研磨后的黄铜件、铝件等;白油作精抛光用,如铜、铝件经粗抛后再精抛光使之达镜面光亮的表面,或者用作抛光镍或铜锡合金等镀层;绿油用来抛光硬的表面,如不锈钢或镀铬层;红油则更进一步作精饰抛光,使之获得更光亮的表面。

1.9 抛 光 轮

抛光轮是由粗布或龙头细布或无纺布叠合而成的。作粗抛光常用的是粗布,作精抛光常用的是细布。无纺布较松软,不耐用,是布的替代品。

作粗抛光用的粗布常是缝合拼接而成的,大都上过浆,较硬。根据缝合密度和布料的不同,可制得不同硬度的抛光轮。

精抛用龙头细布是非缝合成的,有圆盘式和叠片式两种。

抛光时,由于用力过猛和接触时间过长,被抛工件和抛轮间由于摩擦生热,往往会烧坏布轮,为此,通过折叠和安装钢轮轂,使之成为风冷式。这样利于散热,能延长抛光轮的使用寿命。

折叠式是将圆布两折而成袋状,再相互交叠而成。这种抛光轮除风冷效果较好外,还有弹性好和抛光膏容易保存等优点。

另一种是皱褶式,将布卷成45°的布条,缝成连续的和有偏压的卷。再把布卷围绕在有分开内槽的圆筒上,便形成褶状。中间安装能通风的钢轮轂,这种抛布轮由于有空气吸入,散热性更好。适宜大型工件的抛光。

1.10 抛 光 膏

抛光膏中的棕黄色(黄油)是磨光和抛光通用的。白色和绿色抛光膏用途已在1.8节所述。红色抛光膏极少应用。

现将常用的抛光膏成分列于表6.2-3。

表 6.2-3 常用抛光膏成分

名 称	成 分	质量比(%)	用 途
棕黄色抛光膏 (黄油)	氧化铁	73.0	粗磨光、精磨光。
	硬脂酸	18.5	铜及铜合金镀前粗
	硬脂酸	1.0	抛光、铝及铝合金
	精制地蜡	2.0	件粗抛光
	石 蜡	5.5	
白色抛光膏 (白油)	抛光用石灰	72.0	镍和铜合金镀
	精制地蜡	1.5	层的抛光、铜及铜
	硬 脂	23.0	合金、铝、银及其他
	牛 油	1.5	有色金属的精抛
	松节油	2.0	光、塑料、有机玻璃
绿色抛光膏 (绿油)	氧化铬	73.0	的抛光等
	硬脂酸	23.0	铬镀层、不锈钢
	油 酸	4	和较硬金属件的抛

抛光膏是在加热条件下,将硬脂酸溶解,加入磨料拌和充分,然后倒入模具中压制成形。其品质决定磨料的细度、纯度、拌和及压制程度。制作过程中环境必须清洁,防止灰砂杂物垃圾等夹入。白抛光膏在空气中容易风化解,所以常用马口铁罐封起来。这种抛光膏存放时间不宜过长。

另有一种抛光液,在室温下呈液态油状或水乳剂。其中磨料和润滑剂与固态的相同,所不同的是粘接剂。这种粘接剂不得用易燃的溶剂。使用时,将抛光液置于高位供料箱或密封加压供料箱或用泵打入喷枪,再喷至抛光轮上。与抛光膏相比,由于其供料速度连续薄施,从而可减少抛光轮的磨损,并不会在工件上留下过多的抛光油灰,同时还能提高生产率,这种抛光液适用于自动抛光机。

1.11 成 批 光 饰

研磨和抛光常用手工操作,劳动强度大,劳动条件也较差,生产率不高。为克服这些缺点,对某些较小的零件,常采用成批光饰的方法。

成批光饰就是将零件与磨料、水或油和化学促进剂放入专用的容器内,通过搅动和旋转使零件与磨料的摩擦,从而达到除锈、除油、去毛刺、倒锐角等降低

表面粗糙度的目的。有一种叫行星式振动擦光机。将如缝纫机梭心套等类零件装在擦光筒内,筒内还置放皮角料和液体抛光膏。经这种振动擦光后的梭心套可达到镜面光亮的程度,效果超过机械抛光。

根据加工方式不同,成批光饰分为普通滚光、振动擦光、旋转擦光、离心盘擦光和离心滚光等。

(1) 普通滚光 普通滚光常用木制或铁制的六角形滚桶,滚桶内装零件和水,用酸或碱液和表面活性剂(有时还加入钼屑之类的磨料)作化学促进剂来达到除油、除锈和减少表面粗糙度的目的。这种方法设备简单,成本低,适宜于钢铁零件镀锌等的前处理。滚光法不适宜用于带螺纹的零件(如螺栓、螺母等),因为螺纹要滚坏;但对于热处理过的自攻螺钉,由于其表面硬度高且质量轻,滚光时不会伤及螺纹,因此仍可采用此法。

滚桶是卧式封闭的,进行水平旋转滚光。滚桶的转速在 $40 \sim 60 \text{ r/min}$ 之间。

有一种多孔的铁制六角形滚桶,浸设在碱液或酸液中。这种滚桶结构类似滚桶的滚桶,只是不需要导电装置。这种处理目的不在滚光,而在于让金属屑和污物除去,同时由于零件充分运动,使除油和酸洗更彻底。尤其适用于常温除油。这种滚桶的转速只要 $10 \sim 20 \text{ r/min}$ 即可。

(2) 振动光饰 将零件和磨料介质装入筒形或碗形的开口容器内,容器装在弹簧上,紧贴容器底部安装有偏置重块的驱动轴,由电机带动产生上下与左右振动。也可由 30 Hz 频率的电磁系统作为振动源来产生振动。通过振动,零件与零件和零件与磨料介质产生碰撞和摩擦,达到光饰的目的。振动光饰的效率比滚光高。因为容器是开启式的,所以在加工过程中可以检查零件表面是否达到要求。振动光饰除磨料介质外,振动频率和振幅是两个重要的参数。一般频率要求 $20 \sim 30 \text{ Hz}$,振幅为 $3 \sim 6 \text{ mm}$ 。

振动光饰不能获得粗糙度很低的表面,不适宜加工精密的、表面硬度低的和脆性的零件。

(3) 离心光饰 离心光饰是在一个转塔内,周围放置一些装有零件和磨料介质的转筒。转塔高速旋转,转筒则以相反方向低速旋转。转塔旋转时可产生 0.98 N 的离心力,从而使转筒中的零件压在一起。转筒的旋转又使磨料介质产生滑动摩擦,从而起到光饰的效果。

离心光饰效率较高,零件之间碰撞力也小,可以保持较高的尺寸精度和高光饰质量。脆性零件也可用此法光饰加工。零件要求的表面粗糙度可以通过采用不同的磨料介质和改变转塔及转筒的旋转速度来达

到。转速低,光饰效果好;转速高,除毛刺作用好。

(4) 离心盘光饰 离心盘光饰是在一个固定的圆柱筒下端装有约 10 m/s 高速旋转的碗形盘中进行的,零件和磨料介质放在筒内,由于底部碗形盘的旋转,使装载物沿筒壁向上运动。而后靠零件的自重从筒的中心部位滑落到盘的中部,使装载物产生周而复始的运动,从而对零件产生磨削光饰作用。这种加工方法的特点是速度快,可与离心光饰相当。而光饰质量比离心光饰高,可与振动光饰相当。由于是敞开式的,在加工过程中可以边加工边检验。

离心盘光饰的关键是控制碗形盘和圆柱筒之间的间隙。间隙小、使用磨料细,能处理零件的尺寸也小。

2 脱脂

2.1 概述

脱脂又称除油,是电镀前处理的一项重要工序。如脱脂工作做得不彻底,就会影响镀层与基体金属的结合力或者使镀层发花。过去,脱脂常用碱性溶液,如氢氧化钠、碳酸钠和磷酸三钠等组成的脱脂剂。直到现在,大多数电镀厂除油仍沿用这一工艺。碱液除油主要是在高温条件下碱与动物油和植物油皂化,形成可溶性肥皂而除去油污。由于矿物油不能皂化,因而难以用此法除去。

随着工业的发展,零件在加工过程中所用的润滑油类别也发生了变化。如在 50 年代末期前,我们轧制和车削螺栓或取制螺母时,往往用的是菜油和桐子油等植物油;以后就改用了矿物油为主的乳化油;钢板的防锈需涂上有防锈剂的机械油;在机械加工时,零件磨光或抛光后还会粘上抛光膏。除少数地方仍有应用动植物油以外,绝大多数用的是矿物油,所以脱脂方式不能满足于碱液高温除油这一老工艺。

脱脂的方式除碱液皂化外,还有有机溶剂脱脂、乳化剂脱脂、表面活性剂脱脂以及电化学方法脱脂等。这些脱脂方式往往组合起来使用,可达到较好效果。对油脂重的工件,可先采用有机溶剂或乳化液中粗除油。进而采用表面活性剂为主的脱脂,再用电化学方法精脱脂。

2.2 有机溶剂脱脂

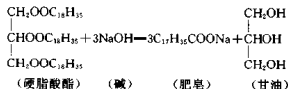
有机溶剂对各种油脂有很强的溶解能力,如能溶解重质油、老化变质油和抛光膏中的油脂。有机溶剂对金属不腐蚀,所以常用作铜合金和锌合金压铸件等有色金属的脱脂。但由于有机溶剂大多有毒且易燃,为此需要专用装置。有了这种专用装置,使用起来才比较安

全,而且溶剂还可回收。这种专用装置的上部周围盘有冷却管,汽化了的溶剂遇冷会凝结成液体而回收。近年来,由于非溶剂型高效除油剂的开发,已可替代溶剂除油工艺。

有关溶剂除油工艺,近来并无多大发展。

2.3 化学脱脂

(1) 碱液脱脂 碱液脱脂是基于碱与动植物油起皂化作用的原理,把油脂除掉。碱液脱脂是沿用已久的脱脂工艺,目前仍为大多数电镀厂家使用。碱液脱脂需要较高的温度。这是因为皂化反应的需要。皂化反应如下:



碱性溶液在高温条件下能把动植物油分解成可溶性的肥皂和甘油。肥皂也是一种阴离子表面活性剂,

能降低溶液表面张力,能乳化油脂和起分散作用。但它的乳化能力较弱。而目前机加工用的润滑油和钢铁防锈油大多用矿物油。矿物油不能皂化,只能乳化,所以仅靠肥皂微弱的乳化能力,脱脂效果自然不够。以往常加入硅酸钠或偏硅酸钠,因为硅酸钠能起乳化和分散作用,来帮助脱脂。但加入硅酸钠必须清洗得十分彻底。否则零件在酸洗后,因残留硅酸钠与酸反应而形成不溶性的硅胶,使镀层发花,并且会影响结合力。

随着表面活性剂工业的发展,在碱性溶液中加入少量表面活性剂类型的脱脂剂配方有较好的脱脂效果,而且除油液温度也可降低,且无使用硅酸钠的危险。

表面活性剂要选择耐碱的,即在碱性溶液中能够稳定存在的。表面活性剂可选用非离子型和阴离子型,并以两种或多种结合起来效果更好。在碱性溶液中适用的表面活性剂有 6501、6503、664、HW 高温匀染剂和十二烷基苯磺酸钠等。其中以组合型的 YC 除油添加剂效果更好。

常用的碱液脱脂剂配方见表 6.2-4。

表 6.2-4 常用碱液脱脂配方和工艺条件

基体材料配方 (g/L) 和工艺规范	铜		铁		铜及其合金		锌及其合金		铝及其合金	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
氢氧化钠 (NaOH)	50~100	40~60								
碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	25~35	25~35		10~20	10~20	15~30	40~50			
磷酸三钠 (Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O)	25~35	25~35	10~20	10~20	15~30	15~25	40~50	15~20		
硅酸钠 (Na ₂ SiO ₃)	10~15		10~15		10~20					
三聚磷酸钠 (Na ₅ P ₃ O ₁₀)						15~20	20~30	15~20		
YC 除油添加剂		10~15		10~15		10~15		10~15		
温度/℃	80~95	60~80	70~80	60~80	60~80	40~70	40~70	30~60		

注: YC 除油添加剂是上海永生助剂厂产品。

(2) 乳化液脱脂 在煤油、汽油或其他有机溶剂中加入一些表面活性剂和适量的水,搅拌形成乳化液。这种乳化液有接近有机溶剂脱脂的效果,有较强的脱脂能力,特别对重油和抛光膏的除去有显著的作用,且不会有燃烧和气体少等优点。但选择表面活性剂的 HLB 值是关键,不然效果不佳。

常用的乳化脱脂液配方,如表 6.2-5 所示。

表 6.2-5 乳化脱脂配方和工艺操作条件

配方含量 (g/L) 和工艺规范	1	2	3
煤油	89.0		60
粗汽油		82.0	

(续)

配方含量 (g/L) 和工艺规范	1	2	3
三乙醇胺	3.2	4.3	5
三氯乙烯			20
表面活性剂	10		15
水	余量	余量	余量
温度/℃	20~40	20~40	20~40

注: 乳化脱脂只能脱掉重油,除油不彻底,在电镀前必需再进行一次电解除油。

(3) 酸性脱脂 酸性脱脂就是在硫酸或盐酸溶液中加入一些合适的表面活性剂。酸液能溶解氧化膜,

表面活性剂能起到润湿、分散、降低表面张力和乳化作用,从而达到酸洗和脱脂双重目的。在硫酸溶液中加入 OP-10 乳化剂和作为缓蚀剂的硫脲组成的“酸洗除油

一步法”工艺已被许多电镀厂所采用,在这种溶液中脱脂有着速度快和效率高优点。

酸性脱脂配方和工艺条件如表 6-2-6 所示。

表 6-2-6 酸性除油配方和工艺条件

组成和操作条件	基 体			
	钢 铁			铜及其合金或钢铁组合件
	配 方			
	1	2	3	4
	含 量 /g · L ⁻¹			
硫酸 (H ₂ SO ₄ 98%)	200~250	200~250		180~220
盐酸 (HCl 36%)			600~1100	
硫脲 (NH ₂ CSNH ₂)	3~5			
OP-10 乳化剂	10~15			
PC-2 铁件除油除锈剂		12~15		
NA-1 常温酸洗除油添加剂			10~12	
PC-3 铜件除油除膜剂				35
温 度/℃	65~75	65~70	15~40	65~75
时 间/min	1~3	0.5~2	2~10	0.5~3

注: 1. PC-2、PC-3、NA-1 为上海永生助剂厂产品。

2. PC-3 工艺处理铜及其合金件,经处理后的表面能达到半光亮的程度,该工艺也适用于钢铁组合零件的除油酸洗。用这种溶液酸洗,在铁体表面上不会产生置换铜层,这是因为 PC-3 添加剂中含有铜的络合剂。

用该工艺还可取代传统的氧化钠溶液除膜工艺。

(4) 表面活性剂脱脂

1) 概述 表面活性剂分离子型、非离子型和两性型三大类,离子型中又分阴离子型和阳离子型。除油配方中多用非离子型和阴离子型的表面活性剂,也有加用两性型的。

在表面活性剂脱脂溶液中,脱脂效果的好坏,取决溶液的配伍。一般两种或两种以上的表面活性剂组合要比单独一种表面活性剂效果为佳。又往往以阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂组合起来为常用。究竟以哪些种阴离子型表面活性剂和哪一种非离子型表面活性剂组合为好,配伍量又如何,这要看表面活性剂的结构和油污的性质。其中掌握亲水亲油平衡值 (HLB),对设计表面活性剂脱脂溶液是有帮助的。

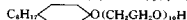
表面活性剂含有两个基团,一个是亲水基团(即憎油基团)一个是亲油基团(即憎水基团)。顾名思义,亲水基团是亲水的,亲油基团是亲油的。一种表面活性剂是水溶性还是油性,取决于亲水基的亲水性和亲油基的亲油性。如何确定亲水基的亲水性和亲油基的亲油性大小呢?对于非离子型表面活性剂来说,可用 HLB 值来衡量。

HLB 值的计算式为:

$$\begin{aligned} \text{HLB} &= (\text{亲水基部分的分子量} / \text{表面活性剂的分子量}) \times 100 / 5 \\ &= (\text{亲水基质量}) / (\text{亲水基质量} + \text{亲油基质量}) \times 100 / 5 \\ &= \text{亲水基的重量百分数} \times 1 / 5. \end{aligned}$$

例如,试算 OP-10 和 OP-21 的 HLB 值。

OP-10 是 1Mol 壬基酚或辛基酚与 10Mol 环氧乙烷加成的非离子型表面活性剂。我国用的大多是辛基酚。这里以辛基酚加成的 OP-10 为例,它的分子式为:



$$\text{HLB} = (44 \times 10 \times 100) /$$

$$[(226 + 44 \times 10) \times 5] = 13.21$$

OP-21 是 1Mol 壬基酚或辛基酚与 21Mol 环氧乙烷加成的非离子型表面活性剂。这里以辛基酚加成的 OP-21 计算。分子式为:



$$\text{HLB 值} = (44 \times 21 \times 100) /$$

$$[(226 + 44 \times 21) \times 5] = 16.4$$

由此可见 OP-21 的亲水性要比 OP-10 大。

表面活性剂的 HLB 越大,其亲水性也越大。完全

设有亲水基的石蜡烃的 HLB 值=0, 而只有亲水基没有亲油基的聚乙二醇的 HLB 值=20。所以非离子型表面活性剂的 HLB 值介于 0~20 之间。

阴离子表面活性剂的加入, 能与非离子表面活性剂起协合作用。有助于提高扩散、润湿、渗透、增溶和乳化作用, 因为在酸溶液中它会分解。

由于加了阴离子型表面活性剂, 其亲水性要比非离子型表面活性剂为好。由于亲水基团的不同 HLB 值的计算方法也不同。阴离子表面活性剂的 HLB 值是用亲水基和亲油基的各个原子团的 HLB 总和的差来表示的。计算式为:

$$\text{HLB} = (\text{亲水基}) - (\text{亲油基}) + 7$$

常用原子团的 HLB 基数值, 如表 6.2-7 所示。

表 6.2-7 常用的原子团的 HLB 基数

种 类	原 子 团	基 数
亲水基	$-\text{SO}_3\text{Na}$	38.7
	$-\text{COOK}$	21.1
	$-\text{COONa}$	19.1
亲油基	$-\text{CH}_3$	} -0.475
	$-\text{CH}_2-$	

当两种表面活性剂并用时, 混合后的 HLB 值的计算式为:

$$\text{HLB}_{\text{max}} = \frac{W_1 (\text{HLB}_1) + W_2 (\text{HLB}_2)}{W_1 + W_2}$$

式中 HLB_1 、 HLB_2 ——混合前两种表面活性剂的 HLB 值;

W_1 、 W_2 ——分别为质量百分数。

在脱脂溶液中选择表面活性剂时, 应首先考虑 HLB, 其次考虑油脂与表面活性剂憎水基的亲合力。在乳化矿物油时, 以带有脂肪族的或带有脂肪烃的芳香族的憎水基为好。因为油脂大多属于脂肪族, 故使用具有结构相似的憎水基的表面活性剂有较好的效果。

表面活性剂大多有丰富的泡沫。在某些场合下, 太多的泡沫会带来麻烦。这时往往需要采用低泡和无泡的表面活性剂, 带有弱亲水基的憎水基, 就是碳链较短的憎水基的表面活性剂, 就可满足这一要求。这类产品如 5050Y 无泡表面活性剂、YC-1 低泡表面活性剂。

2) 脱脂常用的表面活性剂。

① OP-10 (TX-10) 乳化剂 学名壬基酚或辛基酚聚氧乙烯醚, 我国产的多为辛基酚聚氧乙烯醚, 结构式: C_8H_{17} —— $\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{H}$ 。是一种非离子型表面活性剂。在碱性或酸性溶液中都有较好的脱脂效果。

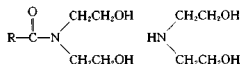
② 平平加 学名脂肪醇聚氧乙烯醚。结构式:



是非离子型表面活性剂, 由高级脂肪醇和环氧乙烷加成而得。碳链短、 n 大、浊点高; 反之则浊点低。

③ HW 高温匀染剂 学名: 脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸钠, 结构式: $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O} (\text{CH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{SO}_3\text{Na}$ 由平平加磺化而成。保留有平平加的优点。由于引入磺酸基, 故有较高的浊点。适宜于在较高温度下脱脂溶液中使用。

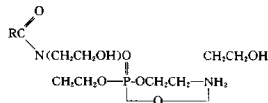
④ 净洗剂 6501 学名椰子油烷基二乙醇酰胺。结构式:



式中 R 代表椰子油脂肪酸中八碳至十八碳的烷基, 其主要成分为月桂酸 ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$)。

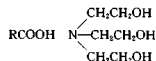
6501 是一种非离子型表面活性剂, 它具有稳泡和使水溶液增稠的效果, 还对钢铁有防锈作用。净洗剂 6501 对动植物油和矿物油都有良好的脱脂能力。但溶液的 pH 值必须保持的 9.0 以上。pH 降至 8.0, 就会引起浑浊。

⑤ 净洗剂 6503 学名十二烷基二乙醇胺磷酸酯。结构式:



是一种非离子型表面活性剂, 在盐类电解质中有很高的溶解度。对钢铁有缓蚀作用, 在 pH 值 > 8.5 的溶液中, 有良好的脱脂效果。

⑥ 三乙醇胺油皂, 结构式:



是一种非离子型表面活性剂。对植物油有很强的乳化能力, 对钢铁有较好的防锈性, 但对铜有腐蚀性。

⑦ 净洗剂 105 由三种非离子型表面活性剂组成, 质量百分比 (%) 为:

平平加 24; OP-10 乳化剂 12; 6501 24; 水 40。

⑧ 净洗剂 664 由净洗 105 和三乙醇胺油皂复配而成, 质量百分比 (%) 为:

净洗剂 105 50; 三乙醇胺油皂 50。

⑨ 十二烷基苯磺酸钠 (ABS) 分子式:

$C_{12}H_{25}\text{—}\langle\text{—SO}_3\text{—Na}\rangle$ 一种重要的阴离子型表面活性剂,是洗衣粉中主要的成分,具有较强的脱脂能力。

3) 助洗剂 在以表面活性剂为主的脱脂液中。需加入一些助洗剂,能起到事半功倍之效。作为助洗剂的有三聚磷酸钠、碳酸钠、硅酸钠、硫酸钠、柠檬酸钠、焦磷酸钠、氨基乙酸、硫酸钠和羧甲基纤维素 (CMC) 等,表面活性剂脱脂液配方,如表 6.2-8 所示。

表 6.2-8 表面活性剂脱脂液配方

配方组成	质分数(%)	主要性能	用途
PC-1 抛光电清洗液 (除蜡剂)	2~4	弱碱性,在温度=65℃时,就对抛光膏有良好的去除作用。且对铜及铝基体无腐蚀性	用于钢铁件、铜和铝及其合金件的抛光后脱脂及去除黄色抛光膏的清洗
净洗剂 6501	0.4~1	微碱性,有较好的清洗作用	用于手表等精密零件抛光后清除绿色抛光膏的清洗
净洗剂 6503	0.4~1		
三乙醇胺皂	0.4~1		
C-1 金属清洗剂	5	在常温下就有很强的脱脂效果,且对钢铁有 3~4 天的防锈作用	能代替汽油、煤油,对有厚重的防锈油脂进行脱脂清洗
净洗剂 105	1	弱碱性,脱脂力较强	主要用于中温盐浴炉淬火后的零件脱脂及残盐清洗
净洗剂 664	1		
净洗剂 6503	1.5		

助洗剂能发挥下列作用:

① 具有对金属离子的螯合作用。能螯合硬水中的

钙镁离子,使水软化,从而可避免表面活性剂生成不溶性钙、镁盐造成沉淀的损失;

② 与表面活性剂发生协合作用,能显著增大去污、分散、渗透、乳化、增溶等作用。

③ 能防止脱落下来的油污再沉积到零件上。至于如何使用助洗剂,需要作些试验。

(5) 电化学脱脂 电化学脱脂溶液大致与化学脱脂液相仿。表面活性剂则多用低泡或无泡的。将欲脱脂的零件用挂具置于阴极或阳极上,通以直流电。由于没有金属离子的析出,所通过电流在阴极上对 H^+ 还原,析出氢气。在阳极上则对 O 的氧化,而析出氧气。氢气泡能撕裂油膜,且由于氢气和氧气的析出,强烈地搅动了溶液。使油膜表面的溶液不断更新,从而达到更好的脱脂作用。

电化学脱脂分阴极脱脂、阳极脱脂和换向阴阳极交替脱脂三种。

阴极脱脂气泡小而密,在阴极上产生的氢气泡比阳极的氧气泡大一倍,脱脂效果更好。但由于阴极上大量产生的氢会渗入钢铁基体,使钢铁零件渗氢而产生氢脆。因此对螺栓,尤其是高强度螺栓、弹簧、弹簧垫圈和弹簧片等钢铁零件不能用。阴极脱脂还有一个副作用是溶液的一些杂质会沉积在零件上,因而影响镀层的结合力。这可以加入螯合剂来解决。

阳极脱脂适宜于怕渗氢的钢铁零件。但因为有腐蚀性,所以不宜对铝、镁、锌、铜及它们的合金零件脱脂。

为了弥补阴极脱脂和阳极脱脂的不足,现在电镀工作者常采用阴阳极联合脱脂办法。就是通过换向装置,将零件先进行短时间的阳极脱脂——对有色金属零件;或者先采用阳极脱脂再进行短时间的阴极脱脂——对一般的钢铁零件。

电化学脱脂是有机溶剂脱脂和化学脱脂的补充。

常用的电化学脱脂配方,如表 6.2-9 所示。

表 6.2-9 电化学脱脂配方及工艺条件

成分 (g/L) 及工艺条件	配 方 适 用 性					
	钢	铁	铜及铜合金	锌及锌合金	铝及铝合金	镁及镁合金
氢氧化钠 (NaOH)	40~60					
碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	25~35		10~20	5~10	5~10	15~20
磷酸三钠 (Na ₃ PO ₄)	25~35		20~30	15~25	10~20	20~30
三聚磷酸钠 (Na ₅ P ₃ O ₁₀)			5~10	5~10	15~25	5~10
YC 除油添加剂	0.5~1	0.5~1		0.5~1	0.5~1	0.5~1
温 度/℃	50~60	45~55	40~50	40~50	40~50	40~50
电流密度/A·dm ⁻²	5~10	5~10	5~8	5~8	2~3	
阴极时间/min	1~1.5	1~1.5		1~1.5		
阳极时间/min	0.2~0.5	0.1~0.2				

(6) 超声波清洗 超声波是指频率大于 16kHz/s 的声波。在液体中,作为疏导波传导。将超声波振荡的超声场引入化学脱脂或电化学脱脂的溶液中去,可以强化脱脂过程,缩短脱脂时间,提高脱脂质量,还能降低脱脂溶液的温度。这是因为超声波振荡所产生的机械能可使溶液内产生许多真空的空穴。这些空穴在形成和闭合时使溶液产生强烈的振荡,可对零件表面油污产生强大的冲击作用,有助于油污脱离工件表面。尤其对细孔和盲孔中油污,用一般化学和电化学脱脂法往往难以除去。如加用超声波,就容易清除了。超声波对抛光膏的清除也十分有效,抛光后的锌合金压铸件在表 6.2-9 的电化学脱脂溶液中可在 1min 内将抛光膏除尽。

但超声波发生器价格比较昂贵,短时期内尚难以普及。以电镀锌合金压铸件为主的工厂最好加用超声波装置。功率大的价格贵,一般可选用功率较小的,脱脂槽也小些。这样花费不多,而且事半功倍。

3 酸洗

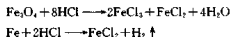
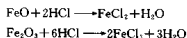
3.1 概述

酸洗是镀前处理的重要工序。良好的酸洗工艺是镀层与基体金属结合力的重要保证。酸洗分强酸洗(又称强浸蚀)和弱酸洗(又称弱浸蚀)和光亮酸洗(又称光亮浸蚀)数种。酸洗还分化学酸洗和电解酸洗,对铝、锌等两性金属,多采用碱浸蚀。

酸洗的目的,是要将金属上的氧化油垢、锈斑和氧化膜除去,露出金属晶格;并要求不腐蚀基体、不渗氢或少渗氢、不挂灰。为此要在酸洗溶液中加入一些添加剂,起除油、抑雾和缓蚀作用,其中特别重要的是缓蚀作用。缓蚀作用是通过加入缓蚀剂来实现的。它可防止基体金属不受过腐蚀,而除锈和除氧化膜的速度不减慢,有时反而会加快;缓蚀剂还能大大减轻酸洗时对基体金属的渗氢量,从而可防止酸洗时对钢铁产生的氢脆。

钢铁氧化腐蚀的主要产物有氧化亚铁(FeO 兰灰色)、氧化铁(Fe_2O_3 , 赤红色)、含水氧化铁($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 橙黄色)和四氧化三铁(Fe_3O_4 , 兰黑色)。氧化亚铁和含水氧化铁易溶于酸;氧化铁和氧化三铁难溶于硫酸和室温下的盐酸,但可以在盐酸中加入适量磷酸以帮助溶解。

钢铁及其氧化产物在盐酸中的化学反应可作如下表示:



由上述反应方程式可知,钢铁氧化产物与酸作用时是不产生氢气的,与钢铁本体反应则有氢气产生,产生的氢气由于机械搅动,虽有助于难溶氧化物的剥落,但往往导致过腐蚀和渗氢。所以以后一个反应让它尽可能受到抑制。

3.2 酸洗常用酸

(1) 盐酸

化学纯的为无色液体,密度 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ 。工业用的因含有铁等杂质呈微黄色。浓盐酸中 HCl 的含量应 $>31\%$,接触空气后发烟,对呼吸道有刺激性。盐酸是强酸,能在常温下对钢铁件进行酸洗。速度快、渗氢少,经酸洗后钢铁件表面挂灰少。这些是它的优点。缺点是:酸洗成本相应较高,逸出的气体对人体有危害,对设备也有较强的腐蚀。

为减少气体逸出,通常采用与水 $1:1$ 浓度溶液进行酸洗;如清除钢铁零件上较厚的氧化皮,有时需加热。加热管不能用铅管,因为铅在盐酸中会很快溶解,最好使用聚四氟乙烯管。槽子多用花岗石或耐酸陶瓷缸。

六次甲基四胺、丁二醇、丙快醇是盐酸溶液中较好的缓蚀剂。近年来研制的多功能缓蚀剂有更好的效果,如能起到脱脂、抑雾、防渗氢、加快酸洗速度、酸溶液中铁容许含量大、在较稀的盐酸中仍有较好的酸洗效果,从而度酸能得到最大限度的利用等;而且酸洗出来的零件表面较光亮,不挂灰。这类添加剂有代表性的如 YS-1 高效酸洗添加剂。

(2) 硫酸

化学纯的硫酸是无色粘稠状的液体,含量 $>98\%$,密度 $=1.84\text{g}/\text{cm}^3$ 。工业用硫酸稍带黄或微红色。硫酸有强腐蚀性和吸水性。与水猛烈作用,同时放出大量的热。配制硫酸溶液时必须将硫酸缓慢地倒入水中,并需不断搅拌。决不可往硫酸中加水!浓硫酸对皮肤有较强腐蚀性,使用时应戴好橡胶手套等防护用品。

浓硫酸对钢铁不腐蚀,所以贮槽往往用钢板制作,但稀释后的硫酸对钢铁就有腐蚀作用。使用浓度为 $20\% \sim 30\%$ 。硫酸除氧化皮的作用较缓慢,一般需加热到 50°C 以上使用。硫酸加热可用铅管,也可用聚四氟乙烯管。硫酸酸洗成本较低,逸出气体少,对设备腐蚀性较轻。缺点是常温条件下酸洗速度缓慢,需加热,且对钢铁渗氢较严重,酸洗后表面状况也没有盐酸的好,但可用添加剂来解决。如目前普遍采用的钢铁件酸洗除油一步法,加入 $3 \sim 5\text{g}/\text{L}$ 的硫脲和 $10 \sim 15\text{g}/\text{L}$ 的 OP-

10 乳化剂, 温度在 60~70℃, 不但除锈和除油速度快 (1~3min), 而且酸洗后零件表面较光亮。若丁是硫酸溶液中较好的缓蚀剂之一。

(3) 硝酸 纯硝酸是无色发烟液体, 密度 1.503g/cm³。工业硝酸带有微黄色, 含量 97%~98%。硝酸是强氧化性的酸, 不能触及皮肤, 操作时必须戴好全套防护用品。铁件镀前酸洗很少用硝酸, 对 08 钢等电镀层易起泡的钢材, 可在盐酸溶液中加入少量硝酸进行浸蚀, 有助于结合力。硝酸常用作铜、铅及其合金以及不锈钢等光亮酸洗。

用硝酸酸洗时, 会有大量有害气体, 因此必须有良好的槽边抽风装置和氮氧化物气体的吸收和处理装置。目前有几种有机的光亮剂, 可抑制氮氧化物气体, 并可用硝酸钠代替硝酸, 提高了安全因素, 值得推广。

浓硝酸贮槽可用纯铝制作, 也可用耐酸陶瓷缸。

(4) 磷酸 磷酸是一种甘油状无色稍稠的液体, 含量 85%, 密度 1.87g/cm³。磷酸是中强酸, 常与硝酸、硫酸等强酸配伍, 用于铜、铝及它们的合金光亮浸蚀。在盐酸中加入适量磷酸, 能加速钢铁氧化皮的剥离。

(5) 氢氟酸 氢氟酸是无色透明液体, 含量 40%~45%, 置空气中冒白烟, 剧毒。不可触及皮肤。氢氟酸用于铸铁件、锌压铸件的镀前酸洗, 也用于不锈钢的光亮酸洗。

其他用于镀前弱浸蚀的尚有一些有机酸, 如草酸、柠檬酸和酒石酸等。

3.3 常用酸洗液的配方和工艺条件

常用酸洗液的配方和工艺条件, 如表 6.2-10~表 6.2-13 所示。

表 6.2-10 钢铁件酸洗液的配方和工艺条件

配方和工艺条件	配 方 号						
	1 普通 酸洗	2 氧化皮 厚的	3 酸洗除油 一步法之一	4 酸洗除油 一步法之二	5 铸铁件 酸洗	6 光亮 酸洗	7 不锈钢 酸洗
	含 量/g·L ⁻¹						
盐 酸 $d=1.18$ (g/cm ³)	500~1000	500~900					140
硫 酸 $d=1.84$ (g/cm ³)			250~300	250~300	250~300	0.1~1	
硝 酸 $d=1.41$ (g/cm ³)							420
氢氟酸					30~50		100
草 酸						25	
六次甲基四胺	3~5						
硫 脲			3~5				
OP 乳化剂			10~15				
双氧水						15	
YS-1 添加剂		50~100					
PC-2				10~15			
温 度/℃	10~35	20~35	65~75	65~75	10~35	10~35	45~60
时 间/min	1~5	1~15	0.5~3	0.5~3	0.5~3	3~35	3~5

注: YS-1 和 PC-2 是上海永生助剂厂产品。

表 6.2-11 铜及铜合金和钢铁组合件酸洗液配方和工艺条件

配方和工艺条件	配 方					
	一 般 酸 洗		光 亮 酸 洗		铜铁组合件	酸 洗
	除黑膜	弱浸蚀	体积百分比		酸洗除油	钝 化
	1	2	3	4	5	6
	含 量/g·L ⁻¹					
硫 酸 $d=1.84$ (g/cm ³)	180	180	50%	40%	250	5~10
硝 酸 $d=1.41$ (g/cm ³)			30%			7~14

(续)

配方和工艺条件	配 方					
	一 般 酸 洗		光 亮 酸 洗		铜铁组合件 酸洗除油	酸 洗 钝 化
	除黑膜	弱浸蚀	体积百分比			
	1	2	3	4	5	6
	含 量/g·L ⁻¹					
盐 酸 d=1.18 (g/cm ³)			0.5%	0.5%		
硝酸钠				7%		
N-1 光亮剂				1%		
PC-3 除油除膜剂					350	
铬 酸 (CrO ₃)						50~100
双氧水 (%)						
温 度/℃	50~60		室 温	5~45	65~75	室 温
时 间/s		30~60	1~3	30~90	30~180	室 温

注：1. N-1 和 PC-3 为上海水生助剂厂产品。

2. 5[#] 配方适用钢铁组合零件，不会产生置换反应，该配方也可用于铜件的除油除膜，能去抛光膏并可省去氧化钠弱浸蚀工序。

表 6.2-12 锌及锌合金酸洗液的配方和工艺条件

配方和工艺条件	配 方			
	锌光亮酸洗	锌合金光亮酸洗	锌合金弱侵蚀	
	1	2	3	4
	含 量/mL · L ⁻¹			
硫 酸 d=1.84 (g/cm ³)	10~30	10~20	5~10	30 20
硝 酸 d=1.41 (g/cm ³)		20~30		
氟硼酸		20~30		
氢氟酸		60~80		
UV345 酸式盐/g · L ⁻¹		10~15		
YS 酸式盐/g · L ⁻¹				
添加剂		3~5		
温 度/℃		室 温		
时 间/s		10~30		

注：UV345 酸式盐是深圳华美公司产品，YS 酸式盐是上海水生助剂厂产品。

表 6.2-13 铝及铝合金浸蚀液配方和工艺条件

配方和工艺条件	配 方							
	通 用 性		不含铜的 6063 铝镁硅合金		砂 浸 面 蚀		碱性化抛	
	1	2	3	4	5	6	7	8
	含 量/g · L ⁻¹							
硝酸 d=1.41 (g/cm ³)	100~400	200~400						
盐酸 d=1.81 (g/cm ³)			100		100			
硫酸 d=1.84 (g/cm ³)			250					

(续)

47

配方和工艺条件	配 方							
	通 用 性		不含铜的 6063 铝镁硅合金		砂 面 蚀		碱性化抛	
	1	2	3	4	5	6	7	8
	含 量 / g · L ⁻¹							
氢氧化钠				50~60			50~100	≈500
双氧水					35			
硝酸钠								≈300
三氧化铁					75			
氟化钠		10~20					40	30
氟化氢铵						85~95		
氯化铵					70	35~45		
葡萄糖酸钠						10~12		
93 长寿命碱蚀剂				20~25				
温度 / °C	室温	室温	室温	50~60	35~45	50~60	80~100	≈100
时间 / min	1~5	0.1~0.3	3~5	2~5	1~3	7~10	1~3	

A-93 是上海永生助剂厂产品。碱蚀后用 20~40mL/L 硝酸中和。

3.4 电化学浸蚀

电化学浸蚀一般是在酸液中以浸蚀零件作阳极或阴极进行电解分离,或者由于阴极上析出氢气而搅动溶液和不断更新零件表面酸液,而加速氧化皮除去的一种方法。电化学处理通常用于有较厚氧化皮的钢铁零件,也是作为镀前弱浸蚀的一种方法。钢铁件电化学浸蚀配方和工艺条件,如表 6.2-14 所示。

表 6.2-14 钢铁件电化学浸蚀液配方和工艺条件

组分(g/L) 和工艺条件	阳 极 浸 蚀			阴极浸蚀
	酸性 浸蚀	酸性 浸蚀	碱性 浸蚀	镀前弱 浸蚀
	1	2	3	4
磷 酸 $d = 1.7(\text{g}/\text{cm}^3)$	250 ~300	200 ~250		
氯化钠				40~50
氢氧化钠			120~150	
高锰酸钾			50~80	
盐 酸 $d = 1.18(\text{g}/\text{cm}^3)$				30~40
十二烷基硫酸钠				0.1
T / °C	20~60	20~60	60~80	
DA/A · dm ⁻²	5~10	5~10	5~10	2~3

(续)

组分(g/L) 和工艺条件	阳 极 浸 蚀			阴极浸蚀
	酸性 浸蚀	酸性 浸蚀	碱性 浸蚀	镀前弱 浸蚀
	1	2	3	4
时间/s			5~15min	20~30
对板材料	铝或铝板		铁 板	铁 板

3.5 电化学抛光

电化学抛光又称电解抛光。选用不同成分的电解液,对绝大多数金属都能进行电化学抛光。但由于电化学抛光成本较高而且效率较低;在通常情况下很少作为普通粗加工工序,往往作为后道精饰工序。电化学抛光用得最多的是机械抛光后的铝件和不锈钢件。经电化学抛光的纯铝件和不锈钢件,进一步降低粗糙度,可得到镜面光亮的表面。

电化学抛光是基于整平的原理。零件的微观表面在电化学抛光时,微观表面凸起的波峰部分由于电流密度大溶解速度也快,而凹入的波谷处由于受到钝化膜或添加剂的保护而溶解极微或不溶解,使微观表面得到整平,从而产生光泽的效果。应该指出,表面粗糙度较大的零件完全用电化学方法得到光饰的表面是不经济的。

常用铝及铝合金与不锈钢电化学抛光的配方,如表 6.2-15 和表 6.2-16 所示。

表 6.2-15 铝和铝合金件电化学
抛光配方和工艺条件

组分 (g/L) 和工艺条件	适用于纯铝 和铝镁合金		适用于纯铝 和铝铜合金	
	1	2	3	4
磷酸 $d=1.7$ (g/cm ³)	15~20	56	86~88	60
硫酸 $d=1.84$ (g/cm ³)	65	15	14~12	40
铬酐 (CrO ₃)	5~8	9		20
磷酸三钠	7~14			9
水		20	调到 密度值	20
溶液密度 (g/cm ³)			1.7 ~1.72	11
$T/^\circ\text{C}$	90	75~80	70~80	60~65
$D_A \cdot \text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	20~25	5~20	15~20	30~40
时间/min	1~2	2~4	1~3	2~3

注:1"配方磷酸三钠加到总量等于100%,不可多加,否则要结晶析出。所有配方要求阴极移动。

表 6.2-16 不锈钢电化学抛光配方和工艺条件

组分 (g/L) 和工艺条件	1	2
磷酸 $d=1.7$ (g/cm ³)	65	50~60
硫酸 $d=1.84$ (g/cm ³)	15	20~30
铬酐	5	
甘油	12	
水	3	20
溶液密度/g·cm ⁻³		1.65 ~1.75
$T/^\circ\text{C}$	45~70	50~60
电压 (V)	4.5~6.0	6~8
$D_A/\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	6~7	20~100
时间/min		8~10
阴极材料	铅	

注:1"溶液配制方法:先将磷酸和硫酸混和;铬酐加水溶解后加入;然后在不断搅拌下逐滴加入1/3量的甘油,此时溶液呈绿色;再一次性地加入剩余的甘油。

第3章 电镀单金属

1 镀铜

1.1 铜镀层的性质和用途

铜是一种玫瑰红色具有良好延展性、导电和导热性的金属。原子量为63.54,密度8.9g/cm³,熔点1083℃,标准电极位+0.34V。铜在不同的镀液中有一价或二价两种化合价。一价铜的电化当量为2.372g/(A·h),二价铜的电化当量为1.186g/(A·h)。

铜镀层化学稳定性较差,在潮湿的大气中,与二氧化碳和氯化物作用,生成绿色的碱式碳酸铜和氯化铜;与硫化物作用,生成黑色的硫化铜。除了经化学处理形成黑色或古铜色表面再涂有机膜外,一般不单独作防护装饰性的最终镀层。

铜在电化学序中是列正电位的金属,它的电极电位比钢铁或锌压铸件要正得多,因此在这些基体上镀复的铜层,是属于阴极性的镀层。阴极性的镀层不可能起到电化学保护作用。相反,当镀层有孔隙和损伤等缺陷时,在腐蚀介质的作用下,基体金属比没有铜镀层的会更加加速腐蚀。因此,作为防护装饰性的底镀层的铜镀层必须致密且要有足够的厚度。经5年大气腐蚀试

验对比表明,在钢铁件上薄铜层作底镀层从防腐蚀角度看反而是有害的。只有铜镀层的厚度大于15μm才能起到好的作用。

铜镀层常用来作防渗碳的镀层。某些需渗碳的机械零件而局部又不需渗碳,这时就要在不需渗碳的部位镀上一层足够厚的无孔隙的铜镀层。

在电力工业中,为了节约铜导线,往往在铁丝上镀上一层铜来代替铜线。在电子工业中,印刷线路板的通孔镀铜得到了广泛的应用。塑料件电镀时,往往用光亮镀铜作底层来达到光亮装饰的目的。铜层镀在齿轮上,使啮合运转时的齿轮减少摩擦噪音。电铸铜还用作塑料模具和印刷业中的凹印轴。表6.3-1列出了铜镀层的用途和参考厚度。

表 6.3-1 铜镀层的用途和参考厚度

铜 镀 层 的 用 途	镀层厚度/μm
钢铁件作防护、装饰性镀层的底层	>15
锌基合金压铸件预镀层	3~5
防渗碳镀层	20~40
齿轮啮合传动降低摩擦噪音	5~25
印刷行业中的凹印	至3000