

# 特殊材料的电镀

## 第一章 铝及铝合金的电镀

铝及其合金是应用最广泛的金属之一，具有导电性好、传热快、密度小、比强度高、易于成型等优点。但是铝及其合金有硬度低、不耐磨、易发生晶间腐蚀、不易焊接等缺点，影响其应用范围和使用寿命。经过电镀之后可避短扬长，赋予防护—装饰和机能用途，可延长使用寿命和扩大应用范围：

- (1)改善装饰性；
- (2)提高表面硬度与耐磨性；
- (3)降低摩擦系数，改善润滑性；
- (4)提高表面导电性能；
- (5)提高耐蚀性(包括与其他金属组合)；
- (6)易于焊接；
- (7)提高与橡胶热压合时的结合力；
- (8)提高反光率；
- (9)修复尺寸公差。

铝上电镀比其他金属上电镀要困难得多，主要是起泡和脱皮，结合力不良。究其原因 是①铝和氧有很强的亲和力，表面总有一层氧化膜存在；②铝是两性金属，没有适合直接电镀的电解液；③铝很活泼，与许多金属易发生置换；④铝的膨胀系数大；⑤铝基与镀层之间常有氢气吸藏，容易鼓泡。因此，提高铝上镀层结合力的关键在于仔细清除铝表面上的自然氧化膜，并防止它重新生成。通常要在铝基上镀覆一层与之结合强固的底层或中间层。

铝和底层金属的结合要满足如下条件：①完全无氧化膜和油污的清洁表面；②与铝直接接触的底层金属要与铝的晶格常数比较接近，而且原子半径较小；③如果是形成合金则要有较高的固溶度，以利于镀层在原沉积层上延伸。实践表明在洁净的铝表面上浸锌、锌铁合金、锌镍合金和浸镍等可满足要求。

### 第一节 镀前处理

铝及其合金上的电镀效果主要取决于镀前准备的细致程度。

#### 一、除油污和浸蚀处理

##### 1. 有机溶剂除油

对于油污较多的铝零件在化学除油前先用溶剂粗除油。常用的有煤油、汽油、丙酮、乙醇、正丁醇、甲苯或四氯化碳等溶剂。

##### 2. 化学除油工艺规范

化学除油工艺规范(见表 5—1—1)。

表 5—1—1 化学除油工艺规范

含量/g · L <sup>-1</sup> / 配 方	1	2	3
工艺规范			
碳酸钠 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	30 ~ 40	23	30
磷酸三钠 (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	50 ~ 60	23	30
氢氧化钠 (NaOH)			2 ~ 4
表面活性剂/mL · L <sup>-1</sup>			1 ~ 3
温度/℃	60 ~ 70	70 ~ 80	80 ~ 85
时间/min	1 ~ 3	至发生氢气后 30s	按需要而定
适用范围	一般铝合金	精密零件,可不再进行浸碱处理	铸铝、防锈铝、硬铝等 脱脂和碱浸蚀合一

### 3. 阴极电解除油

三聚磷酸钠 10g / L, 碳酸钠 10g / L, 60℃, 阴极电流密度 10A / dm<sup>2</sup>, 电解 1min 以内。

### 4. 浸蚀

浸蚀是前处理中较为重要的一道工序。其目的是为了进一步除去铝表面的各种合金元素和夹杂物, 形成富铝表面。

浸蚀可以用碱浸蚀或酸浸蚀。近期研究表明, 采用酸浸蚀对铝的腐蚀小, 不仅可以保证表面粗糙度和尺寸公差, 而且所含的合金元素去除比较彻底, 从而保证镀层的结合力。

(1) 碱浸蚀。工艺规范, 列于表 5—1—2。

表 5—1—2 铝零件碱浸蚀工艺规范

含量/g · L <sup>-1</sup> / 配 方	1	2	3	4
工艺规范				
氢氧化钠 (NaOH)	50 ~ 80	2 ~ 5	50 ~ 70	40 ~ 50
磷酸三钠 (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )		30 ~ 50	30 ~ 40	
碳酸钠 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )			20 ~ 30	
碳酸氢钠 (NaHCO <sub>3</sub> )		10 ~ 30		
硅酸钠 (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )			5 ~ 10	
表面活性剂(非离子型)		0.5 ~ 1.0		
氟化钠 (NaF)				40 ~ 60
温度/℃	60 ~ 70	50 ~ 70	70 ~ 80	40 ~ 60
时间/s	15 ~ 30	10 ~ 30	60 ~ 120	30 ~ 120
适用范围	纯铝和一般铝合金	铸铝、防锈铝、硬铝	一般硬铝	铝合金、磷酸阳极化前

(2) 酸浸蚀(出光)。在铝及合金上电镀要选择适合于不同合金成分的酸浸蚀工艺, 才能真正达到活化基体和提高结合力的目的。如果酸浸蚀恰当, 铝上镀层经 200℃, 3h 耐热试验也不会剥离和起泡。

在除油和碱蚀中铝合金中的铁、锰、铜、镁、硅等元素不溶于碱, 常残留于铝表面上, 俗称“挂灰”, 也必须除去。各种铝材的酸浸蚀工艺规范, 列于表 5—1—3。

表 5—1—3 铝合金酸浸蚀工艺规范

含量/g · L <sup>-1</sup> 工艺规范	配 方	1	2	3	4	5	6
浓硝酸(HNO <sub>3</sub> )		500	500	750		500	
浓硫酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			500		140		200 ~ 300
氢氟酸(HF)40%				250		500	
水		500			860		700 ~ 800
温度/℃		室温	室温	室温	室温	室温	室温
时间/s		5 ~ 15	5 ~ 15	5 ~ 30	2min ~ 5min	10 ~ 30	30 ~ 60
适用范围		纯铝、铝锰锻造合金碱蚀后的出光处理以及各种合金浸锌后的退除	硬铝、防锈铝碱蚀后的光亮处理	含Si10%以下的铝硅合金的光亮处理	铝镁、铝镁硅合金除去不必要的显微组织然后在1#中出光	含硅>10%的高硅铝合金光亮处理	5052、6061、6063铝合金

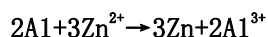
## 二、特殊处理

### 1. 喷砂

其主要目的是清除铝零件表面自然氧化膜和粗化表面，以增强镀层与基体的结合力。砂子粒度 44~64，喷砂后在酸中活化一次即可带电入槽电镀，在电镀开始的 2min~4min 内用两倍于正常电流密度进行冲击，然后降至正常规范。

### 2. 浸锌和锌镍合金

这是使用最普及的铝上电镀打底方法。前处理除油、碱蚀及浸酸出光的铝零件在锌酸盐中化学浸锌，残留于表面上的氧化膜就溶解了，一旦铝基溶解就同时置换上等量的锌



当极薄的锌层完全覆盖时反应停止。处理含 Mg、Cu、Si 较高的铝合金时，为改善浸锌层的结构常加入少量的三氯化铁，锌和铁共沉积可改善结合力和提高耐蚀性。实践证明两次浸锌效果比一次浸锌好，即第一次在浓度较高的锌酸盐中进行，与铝基结合的内层是锌铁合金，而外层是纯锌。因第一次浸锌难免还有氧化膜残留，所以在第一次浸锌后在 1:1 硝酸溶液中将表面层和残留氧化膜溶去，清洗后再在稀一些的锌酸盐中进行第二次浸锌。

现在锌镍合金置换法引人注目。因它具有光亮，能直接镀镍、镀硬铬等优点。制备锌镍合金液时要先配锌酸盐溶液，用另一容器将酒石酸溶液先与镍盐络合，再在搅拌下慢慢加入到锌酸盐溶液中去，最后加入少量的氰化钠。无氰化钠存在时镍则不能析出(机理不明)。该合金中含镍约 6%。浸锌及锌镍合金工艺规范，如表 5—1—4 所列。

### 3. 无氰化物浸锌

国内市场推出无氰多元合金浸锌剂，有二元的锌铁、锌镍合金，三元的锌、镍、铁合金，四元的锌、镍、铜、铁合金，配方中加入少量的金属盐，是为了与置换的锌产生合金化，改变锌层的晶体结构，获得细小的晶粒，改善锌层与铝合金的结合力。

第一次浸锌在室温下进行 30s~50s，浸锌后表面是一层均匀的青灰色锌层。

第一次浸锌层一般比较粗糙，覆盖不完全，而且浸锌时对基体的腐蚀又可能使合金夹杂物暴露

表 5—1—4 浸锌和锌镍合金的工艺规范

含量/g · L <sup>-1</sup> 工艺规范	配 方	第一次浸锌			第二次浸锌	浸锌镍合金
		铝及铝镁	铝硅	铝铜		
氧化锌(ZnO)		100	100	6	20	5
氢氧化钠(NaOH)		500	500	60	120	100
酒石酸钾钠(KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )		20	10	80	50	20
三氯化铁(FeCl <sub>3</sub> )		1	2	2	2	2
硝酸钠(NaNO <sub>3</sub> )				1	1	1
氰化钠(NaCN)						3
氢氟酸(HF)			5mL/L			
氯化镍(NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O)						15
温度/℃		16 ~ 27	16 ~ 27	16 ~ 27	15 ~ 30	10 ~ 30
时间/s		30 ~ 60	30 ~ 60	30 ~ 60	20 ~ 40	30 ~ 40

出来,一般采用 1: 1 的硝酸将第一次浸锌层退除,同时也将暴露的合金退除,露出更富铝的表面,第二次浸锌时间可以缩短,一般为 15s~30s,浸锌层的厚度约为 40nm~50nm,硝酸退锌必须彻底清洗,否则影响浸锌层质量。目前市场又有无硝酸退锌剂供应,这种药剂是氧化性弱酸溶液,可以防止硝酸根带人浸锌槽液。第二次浸锌层如出现色泽不均或者花斑点,应重新退除后再浸,浸锌用的溶液是碱性很强的溶液,对铝有相当强的腐蚀作用,因此应严格控制铝的过腐蚀。

为了避免出现过腐蚀,对于像计算机磁盘那样的表面质量要求极高,镀层不允许有轻微的缺陷,可采用酸性浸锌来代替碱性浸锌,酸性浸锌法的配方和工艺如下:

硫酸锌(ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O)      720g / L      温度      20℃~25℃  
 氢氟酸(48%HF)              35mL / L      时间      ≈2min

浸锌后与碱性浸锌一样要退除第一次浸锌层,建议不用硝酸退除,然后再进行第二次浸锌。两次浸锌可以在同一槽液中进行,也可在浓槽进行后再在稀溶液中进行,酸性浸锌与酸性腐蚀,对铝基体腐蚀要小得多。

#### 4. 阳极氧化处理

铝及锻铝合金在磷酸中阳极氧化之后可获得孔径大的膜层,可作为电镀的底层而且结合力良好。阳极化后在含氰化钠 6%~8%的溶液中进一步扩孔则更容易电镀,扩孔时间纯铝为 15min,铝合金为 5min。阳极氧化工艺规范,列于表 5—1—5。

表 5—1—5 为电镀打底的铝阳极氧化工艺

含量/g · L <sup>-1</sup> 工艺规范	类 型	3003、5052、6061、6063	纯铝及一般铝合金	铝铁硅合金	铝铜镁合金
磷酸(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )		350	300 ~ 420	600 ~ 720	200
草酸(H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )			1	1	1
硫酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			1	1	250
十二烷基硫酸钠			1	1	0.1
阳极电流密度/A · dm <sup>-2</sup>		1.2 ~ 1.3	1 ~ 2	2.5 ~ 4	3 ~ 3.5
电压/V		30 ~ 40	30 ~ 60	18 ~ 30	10 ~ 13
温度/℃		30 ~ 33	25	35 ~ 40	30 ~ 40
氧化时间/min		10	10 ~ 15	4 ~ 5	5 ~ 10

磷酸阳极氧化时要不断搅拌,防止局部温度过高。在阳极氧化膜上电镀镍时要带电入槽,开始电流密度为 1A / dm<sup>2</sup>, 30s 后升到正常规范要求。

#### 5. 电镀薄锌层

为降低成本、简化工序,经前处理后可直接镀一层薄锌打底再镀其他镀层。为减少碱对铝基的浸蚀作用,采用含碱较低的氰化电解液,电镀薄锌的工艺如下:

氧化锌 (ZnO)	25g / L~35g/L	甘油 [C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> ]	3g/L~5g / L
氰化钠 (NaCN) (总量)	75g / L~95g/L	温度	20℃— 300C
氢氧化钠 (NaOH)	50g / L~70g / L	电流密度	1 A / dm <sup>2</sup> —3A / dm <sup>2</sup>
硫化钠 (Na <sub>2</sub> S)	3g / L~5g / L	时间	2min~5min

也可在氰化槽内作为浸锌液。

铝零件在化学浸锌或镀薄锌之后应立即镀铜，可用氰化镀铜液，为防止置换应带电入槽。

### 6. 化学浸镍

含硅 13%以上的高硅铝合金不能用浸锌法打底，而用化学浸镍法结合力优良。其工艺规范如下：

氯化镍 (NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	100g / L~400g / L	温度	室温
硼酸 (H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> )	30g / L~40g / L	时间	30s — 60s
氢氟酸 (HF) (40%)	20mL / L~30mL / L		

### 7. 化学镀镍

在洁净的铝零件上化学镀镍结合力优良，尤其适合于铸铝合金。经化学镀镍之后可直接镀其他金属，但入镀前要用 1：1 盐酸充分活化，否则会导致分层脱皮现象。铝零件化学镀镍工艺规范如下：

硫酸镍 (NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	30g / L	柠檬酸钠 (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )	10g / L
硼酸 (H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> )	15g / L	pH 值	4. 8-5. 5(以 5 为最佳)
次亚磷酸钠 (NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> )	15g / L~20g / L	温度	70℃~90℃
醋酸钠 (NaAc)	15g / L	时间	15min~20min

为了更好的提高镀层的附着力，可以在浸锌之后进行浸碱性化学镍，因为碱性化学镍温度低，对锌的溶解小，槽液更稳定，附着力更好，碱性浸锌液工艺及配方见表 5—1—6。

表 5—1—6 碱性浸蚀液

含量/g · L <sup>-1</sup> / 配 方	1	2	3	4	5
工艺规范					
硫酸镍 (NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O)	30	30			25
氯化镍 (NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O)			22	45	
次磷酸钠 (NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O)	10	30	25	20	25
柠檬酸钠 (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	100			45	30
焦磷酸钠 (Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O)		60	50		10
氯化铵 (NH <sub>4</sub> Cl)	50			50	30
氨水 (NH <sub>4</sub> OH)			20mL · L <sup>-1</sup>		
三乙醇胺		100mL			10mL~15mL
pH 值	8.5 ~9.5	10 ~11	11.5	8 ~8.5	9
温度/℃	90 ~95	30 ~35	20 ~30	80 ~85	30

## 第二节 电镀

### 一、闪镀铜

经浸锌后闪镀一层氰化铜，任何镀层或多层电镀都可在铜上镀覆，而且安全可靠，闪镀铜游离氰不宜高，而且要注意电镀时间，过长过短都不好。其工艺规范如下：

氰化亚铜 (CuCN)	40g / L	酒石酸钾钠 (NaKC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	60g / L
氰化钠 (NaCN)	50g / L(控制游离 4g / L 以下)	pH 值	10. 2~10. 5
碳酸钠 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	30g / L(不需补加)	温度	室温

电镀时先用 2. 6A / dm<sup>2</sup>冲击镀 2min，再降至 1. 3A / dm<sup>2</sup>镀 2min~3min。

### 二、在浸锌层上电镀

浸锌层极薄，镀其他金属必须选择适合的电镀工艺，如镀锌、镉、氰化镀银、氰化镀黄

铜、镀镍等。

在任何电镀如有透过锌层腐蚀铝基的现象都会导致劣质镀层。

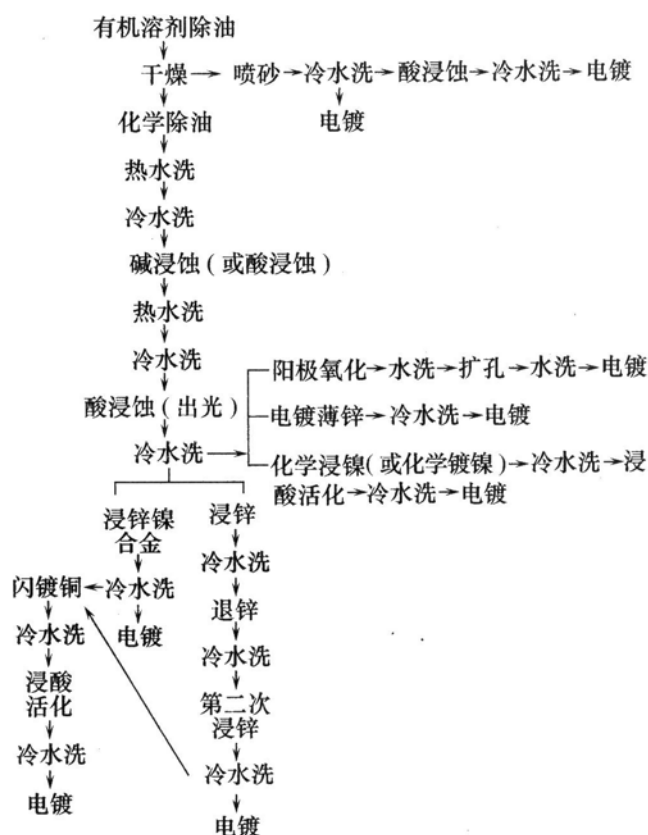
在浸锌层上可直接镀硬铬，开始要在较低温度下起镀，电流从  $16\text{A}/\text{dm}^2$  逐步提高到  $32\text{A}/\text{dm}^2$  或更高。铬镀层不是沉积在锌层上，而是铬酸将薄锌溶解，铬沉积在露出的铝基体上，所以尽管镀层厚，结合力还是很好的。

### 三、在浸锌镍合金后镀装饰铬

浸锌镍合金是关键工序，并适合各种铝合金，因材质不同其外观有别，纯铝为灰色，硬铝为青灰至浅褐、高硅铝为深灰至灰黑色。在此基础上镀半光亮镍或光亮镍。镀镍时带电入槽，用大一倍的电流冲镀  $1\text{min}\sim 2\text{min}$ ，再转入正常。

### 四、电镀工艺流程

根据铝零件的合金成分，加工方法及使用要求，选择合适的电镀工艺流程。其电镀工艺流程如下：



### 五、操作注意事项

- (1) 铝零件电镀宜用铝合金作挂具；
- (2) 铝及铝合金经过浸蚀后的各道工序必须迅速进行，工序之间的间歇时间愈短愈好，以免重新氧化；
- (3) 铝进入酸浸蚀之前应将水尽可能甩干，以免产生局部过腐蚀现象；
- (4) 第二次浸锌时间不宜长，以免造成过腐蚀；
- (5) 冷热水清洗必须彻底，必要时要洗涤数次或浸一定时间。尤其不要将重金属离子带入镀液之中；
- (6) 在热溶液中电镀的铝零件，应在热水槽中进行预热处理；
- (7) 电镀过程中要防止中途断电；
- (8) 铝上电镀均需带电入槽，防止置换层的产生。介绍几家化学公司推荐的铝轮毂电镀工艺流程：

### 1. 麦德美公司推荐

化学除腊→化学除油→碱性刻蚀→除膜→浸锌→脱锌→浸锌→冲击镍→活化→镀酸铜→防变色→去抛光→化学除腊→化学除油→电解去油→浸酸→半光亮镍，高硫镍，光亮镍，微孔镍→铬预浸，镀铬。

### 2. 乐思公司推荐

预除腊→清洗除腊→化学除油→酸腐蚀→除垢→浸锌→除锌→浸锌→闪镀镍→预镀铜→镀酸铜→去抛光化学除腊→化学除油→电介除油→酸活化→闪镀镍，半光镍，高硫镍，光亮镍，微孔镍→活化→镀铬。

### 3. 美坚集团推荐

超声除腊→化学除油→电介除油→除垢→浸锌→脱锌→浸锌→冲击镍→活化→镀酸铜→去抛光→除油→电介去油→活化→半光镍，高硫镍，光亮镍，镍封→活化→镀铬。

### 4. 安美特公司推荐

三次除腊→除油→弱腐蚀→除垢→浸锌→脱锌→二次预镀镍→活化→镀酸铜→防变色→去抛光→除腊→除油→电介除油→活化→半光亮镍，高硫镍，光亮镍→镍封→酸活化→活化→镀铬。

### 5. 永星化工推荐

碱除腊→碱除油→热碱微蚀→酸除垢→沉锌→脱锌→沉锌→预镀镍(1)→预镀镍(2)→酸活化→镀酸铜→铜保护→去抛光→除腊→电介除油→酸活化→镀酸铜→酸活化→半光亮镍，高硫镍，光亮镍，微孔镍→酸活化叶镀铬。

注：由于收集时间不同，各公司不断推出新的添加剂品种，应用时请直接与该公司咨询。