

孔隙率的测定

镀层的孔隙是指镀层表面直至基体金属的细小孔道。镀层孔隙率反映了镀层表面的致密程度，孔隙率大小直接影响防护镀层的防护能力(主要是阴极性镀层)。作为特殊性能要求的镀层(如防渗碳、氮化等)，孔隙率测量也极为重要，它是衡量镀层质量的重要指标。国家标准 GB 5935 规定了测定镀层孔隙的方法有贴滤纸法、涂膏法、浸渍法、阳极电介测镀层孔隙率法、气相试验法等。电镀专业最新国家标准中，孔隙率试验的标准为：GB / T 17721—1999 金属覆盖层孔隙率试验：铁试剂试验，GB / T 18179—2000 金属覆盖层孔隙率试验：潮湿硫(硫化)试验。

一、贴滤纸法

将浸有测试溶液的润湿滤纸贴于经预处理的被测试样表面，滤纸上的相应试液渗入镀层孔隙中与中间镀层或基体金属作用，生成具有特征颜色的斑点在滤纸上显示。然后以滤纸上有斑点的多少来评定镀层孔隙率。

本法适用于测定钢和铜合金基体上的铜、镍、铬、镍 / 铬、铜 / 镍、铜 / 镍 / 铬、锡等单层或多层镀层的孔隙率。

1. 试液成分

试液由腐蚀剂和指示剂组成。腐蚀剂要求只与基体金属或中间镀层作用而不腐蚀表面镀层，一般采用氯化物等；指示剂则要求与被腐蚀的金属离子产生特征显色作用，常用铁氰化钾等。试液的选择应按被测试样基体金属(或中间镀层)种类及镀层性质而定，如表 10—1—16 所列。配制时所用试剂均为化学纯，溶剂为蒸馏水。

表 10—1—16 贴滤纸法各类试液成分

溶液序号	基体金属或中间镀层金属	镀层种类	溶液成分	浓度 /g · L ⁻¹	滤纸在镀层表面上粘贴时间/min	斑点特征
1	钢	铬 镍-铬 铜-镍-铬	铁氰化钾 氯化铵 氯化钠	10	10	蓝色点(孔隙至钢基体) 红褐色点(孔隙至镀铜层) 黄色点(孔隙至镀镍层)
	铜及其合金	铬 镍-铬		30 60		红褐色点(孔隙至镀铜层) 黄色点(孔隙至镀镍层)
2	钢、铜及其合金	镍	铁氰化钾 氯化钠	10 20	钢件 5	蓝色点(孔隙直至钢基体)
					铜 10	红褐色点(孔隙至铜基体)
	钢	铜-镍 镍-铜-镍			10	蓝色点(孔隙直至钢基体) 红褐色点(孔隙至镀铜层) 黄色点(孔隙至镍底层)
		铜			20	蓝色点(孔隙至钢基体)
3	钢	锡	铁氰化钾 氯化钠	10 5	60	蓝色点(孔隙至钢基体)

2. 检验方法

(1) 试样表面用有机溶剂或氧化镁膏仔细除净油污，经蒸馏水清洗后用滤纸吸干。如试样在镀后立即检验，可不必除油。

(2) 将浸润相应试液的滤纸紧贴在被测试样表面上，滤纸与试样间不得有气泡残留。至规定时间后，揭下滤纸，用蒸馏水小心冲洗，置于洁净的玻璃板上晾干。

(3) 为显示直至铜或黄铜基体上的孔隙，可在带有孔隙斑点的滤纸上滴加 4% 的亚铁氰化钾溶液，这时滤纸上原已显示试液与镍层作用的黄色斑点消失，剩下至钢铁基体的蓝色斑

点和至铜或铜底层的红色斑点，冲洗后贴于玻璃板上干燥。

(4)为显示直至镍层的孔隙，可将带有孔隙斑点的滤纸，放在清洁的玻璃板上，并在滤纸上均匀滴加浓度为 500mL / L 25%的氨水溶液(含二甲基乙二醛肟 2g / L)，这时滤纸上显示镍层的黄色斑点转为玫瑰红色，而原显示至铜层及钢铁基体的有色斑点转为无色，因而更有利于判别至镍层孔隙的结果。

(5)检验外层为铬层的多层镀层时，应在镀铬后放置 30min 进行。在镀铜的钢件、铜及铜合金基体上的铬层，测定至铜层的孔隙时，其有色斑点不完全印在滤纸上，应计算试样上呈现的红褐色斑点。

3. 孔隙率的计算

在自然光或荧光灯下直接观察相应镀层孔隙的有色斑点。将刻有 cm²方格的有机玻璃板，放在印有孔隙痕迹的滤纸上，分别计算每 cm²方格内的各种有色斑点数目，并将所得点数相加。最后根据滤纸与试样接触面积，计算镀层的孔隙率

$$\text{孔隙率} = n / S (\text{个} / \text{cm}^2)$$

式中：n 为孔隙斑点总数(个)；s 为所测试样面积(cm²)。

一般以三次试验的算术平均值作为检验结果。

二、涂膏法

将含有相应试液的膏状物涂覆于被测试样表面，通过泥膏中的试液渗入镀层孔隙与基体金属或中间镀层作用，生成具有特征颜色的斑点，根据涂膏层上的有色斑点的多少来评定镀层的孔隙率。本法适用于检验钢件和铜、铝、锌及其合金件上阴极性镀层的孔隙率。

1. 试验膏剂的成分

主要由腐蚀剂、指示剂和膏泥等组成，如表 10—1—17 所列。配制时所用试剂均为化学纯，溶剂为蒸馏水。

表 10—1—17 涂膏法各种膏剂的成分

膏剂序号	基体金属	镀层	膏剂成分	斑点颜色
1	钢	所有镀层	α-α 联苯吡啶或邻菲罗啉 盐酸 二氧化钛	红色
2	铜及其合金	除锌、镉以外的镀层	(1) 二苯基对二氨基脲 醋酸 过硫酸铵 甘油 二氧化钛	红-棕色
			(2) 镉试剂 II 过硫酸铵 氨水 二氧化钛	红色
3	锌及其合金	所有镀层	二苯基硫代对二氨基脲 氢氧化钠 酒精 二氧化钛	玫瑰-淡紫色
4	铝及其合金	所有镀层	铝试剂 过氧化氢 二氧化钛	玫瑰红色

注：不适用测定锡及其合金镀层的孔隙

2. 检验膏剂的配制方法

1号膏剂将1g~2g a-a 联苯吡啶或邻菲罗啉溶于100mL 0.1mol/L~0.2mol/L的盐酸溶液中,取此溶液10mL,加入二氧化钛10g~15g,搅拌混合成膏剂以备使用。此膏剂在14d内使用有效。2号膏剂①在水浴中加热冰醋酸,计量配成20%的二苯基对二氨基脲的醋酸溶液(即溶液1),取10mL此溶液加入15g~30g二氧化钛粉末,调成糊状。然后依次加入10%过硫酸铵溶液(将过硫酸铵直接溶于浓氨水的溶液,即溶液2)和甘油,其用量按溶液1、2和甘油的体积比为1:1:0.5,经充分搅匀备用。此膏剂在2d~3d内使用有效。②在100mL蒸馏水中加入5g~15g过硫酸铵和5mL~20mL氨水(密度0.91)配成过硫酸铵氨溶液(即溶液3),同等体积2%的镉试剂(II)水溶液(即溶液4)混合,然后以每10mL混合液加入12g~15g二氧化钛粉末,调成糊状备用。此膏剂在3d~4d内使用有效。

3号膏剂将0.5g二苯基硫代对二氨基脲溶于100mL酒精溶液中,再按每10mL溶液加入20g~30g二氧化钛粉末,搅匀后再加入200mL 0.5mol的氢氧化钠溶液,调成糊状备用,在3d~4d内使用有效。

4号膏剂在2%的铝试剂水溶液中,按每10mL溶液加入15g~20g二氧化钛粉末及相当于铝试剂溶液1/2体积的过氧化氢(相对密度1.14—1.15),搅拌均匀并成糊状备用。此膏剂在3d~4d内使用有效。

3. 检验方法

(1)试样表面用有机溶剂或氧化镁膏仔细除净油污,经蒸馏水清洗后用滤纸吸干。如试样在镀后立即检验,可不必除油。

(2)用毛刷或其他方法将选择好的相应膏剂均匀地涂覆于受检试样表面,5min~10min后,直接观察涂膏层上的有色斑点数。膏剂用量为0.5g/dm²—1g/dm²。

4. 孔隙率计算

根据孔隙率检验膏表面上出现的有色斑点数,计算平均孔隙率。计算方法与贴滤纸法相同。

三、浸渍法

将试样浸于相应试液中,通过试液渗入镀层孔隙与基体金属或中间镀层作用,在镀层表面产生有色斑点,然后检查镀层表面有色斑点多少来评定镀层的孔隙率。本法适用于检验钢铁、铜或铜合金和铝合金基体表面的阴极性镀层的孔隙率。

(1)试液成分。不同基体金属及镀层的检验溶液,如表10—1—18所列。配制时除铝试剂为分析纯外,其他试剂均为化学纯。

表10—1—18 浸渍法使用的溶液成分

序号	镀层	基体金属或中间镀层	溶液成分		斑点特征
			成分名称	含量/g·L ⁻¹	
1	铜、镍、铜-镍、 镍-铜-镍-铬、 镍-铬 铜-镍-铬	钢、铜及其合金钢	铁氰化钾	10	(1) 蓝色点;孔隙直至钢基体 (2) 红褐色点;孔隙直至铜基体或铜镀层 (3) 黄色点;封隙直至镍镀层
			氯化钠	15	
			白明胶	20	
2	阴极性镀层	铝及其铝合金	铝试剂	3.5	玫瑰红色点
			氯化钠	150	
			白明胶	10	

(2)试液配制方法。

试液1的配制:将20g白明胶用500mL蒸馏水浸泡,静置使其膨胀,然后在水浴上加热至呈胶体溶液为止,另将10g铁氰化钾和15g氯化钠分别溶于200mL蒸馏水中,将上述溶液

注入 1L 容积的量筒中，用蒸馏水稀释到 1L，混合均匀，贮存在棕色玻璃瓶中备用。

试液 2 的配制：将 10g 白明胶浸于少量蒸馏水中，待膨胀后，在水浴上加热到呈胶体溶液，冷却后和含 3.5g 铝试剂，含 150g 的氯化钠水溶液一起注入 1L 的量筒中，用蒸馏水稀释至 1L，均匀混合后备用。

(3) 检验方法。

① 试样准备与涂膏法相同。

② 将预处理净化过的试样放入相应检验溶液中静止 5min，取出并用布吸去水分，干燥后观察零件表面的有色斑点数。

(4) 孔隙率计算。按每平方厘米镀层表面上出现的斑点数计算孔隙率。计算方法同贴滤纸法。

四、阳极电介法

用电解液将试纸润湿后置于镀层表面上，向与试件外形相似的阴极加压，保证与被测试镀层之间有良好的接触。对该测试系统施加一个稳定的电压，时间约 1min，由于电流的作用，使镀层上所有的不连续部位，产生有颜色的腐蚀产物，就可计算镀层的孔隙率多少。

五、气体试验法

利用腐蚀气体(如二氧化硫、硝酸蒸气等)易于渗透到孔隙中的特点，通过表面的腐蚀产物来测量镀层的孔隙率。

六、电图法

(一) 测试原理

测试时，对镀层的基体金属通电，使其阳极溶解。溶解的金属离子通过镀层上的孔隙，电泳迁移到测试纸上。由于金属离子和测试纸上的某种化学试剂发生反应，形成染色点。因此可以根据测试纸上染色点的多少来判断镀层孔隙的多少，如图 10—1—12 所示。

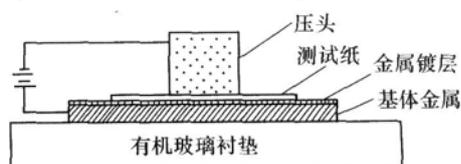


图 10—1—12 电图法测试原理

只要选择适当的阳极溶解条件和具有特定反应的化学试剂，就可应用此方法。电图法操作简便，显示迅速，得到的数据准确，因而是较好的测试方法。它可以提供镀层孔隙结构形状、尺寸和位置的永久性资料。电图法适用于平面及能采用适当夹具的低曲率平面的孔隙测试。

(二) 测试方法

电图法使用专用仪器设备，具体测试程序、显色剂的配制及选用等按仪器使用说明书进行。