

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25D 3/38 (2006.01)
C25D 5/34 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810064122.1

[43] 公开日 2008 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 101245479A

[22] 申请日 2008.3.17

[21] 申请号 200810064122.1

[71] 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

[72] 发明人 李 宁 于元春 高 鹏 胡会利
曹立新 马 颖

[74] 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所
代理人 韩末洙

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法

[57] 摘要

一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，它涉及一种镁合金电镀铜的方法。本发明解决了现有镁合金无氰镀铜技术存在镀层结合力差、孔隙率高、镀液不稳定的缺点。本发明的方法如下：一、碱洗；二、有机酸洗；三、在室温的条件下在镁合金表面活化剂中活化，水洗；四、浸锌合金；五、在 20 ~ 50℃ 的温度、阴极电流密度 $D_k = 0.5 \sim 2.5 \text{ A/dm}^2$ 的条件下，在电镀铜溶液中施镀。本发明既用于镁合金铸件预镀铜，也能用于电镀铜层加厚。所得铜镀层的外觀光亮、结合力良好、孔隙率低，且维护方便。电镀溶液的均镀能力及深镀能力优良。方法的工艺简单。采用本发明方法镀铜后的镁合金铸件的应用范围广，可用于电子产品、汽车及其零配件、船舶和航天航空等领域。

1、一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，其特征在于镁合金铸件无氰电镀铜的方法是由下述步骤实现的：一、碱洗：在 40~60℃的条件下，将镁合金铸件在碱洗液中浸泡 8~10min，然后水洗三至五次；二、有机酸洗：在室温的条件下，将经步骤一处理后的镁合金铸件在有机酸洗液中浸泡 5~30s，然后水洗三至五次；三、活化：在室温的条件下将经步骤二处理后的镁合金铸件在镁合金表面活化剂中活化 5~15min，然后水洗三至五次；四、浸锌合金：a、在 60~90℃条件下，将镁合金铸件在锌合金浸液中浸泡 5~15min；b、在室温的条件下，将浸锌合金后的镁合金铸件在浓度为 20%~50%（重量）的硝酸溶液中活化 2~10s，再按步骤四 a 的过程操作一次；五、电镀铜：在 20~50℃的温度、阴极电流密度 $D_k=0.5\sim 2.5\text{ A/dm}^2$ 的条件下，将经步骤四处理后的镁合金铸件在电镀铜溶液中施镀；即完成对镁合金铸件无氰电镀铜。

2、根据权利要求 1 所述的一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，其特征在于步骤一中每升碱洗液是由 20~70 g 氢氧化钠、10~30 g 磷酸钠和余量的水组成。

3、根据权利要求 1 所述的一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，其特征在于步骤二中有有机酸洗液的浓度为 60~800g/L，有机酸为草酸、柠檬酸、酒石酸、磷酸、有机磷酸、有机磷酸盐中的一种或几种的组合；其中有机磷酸为羟基亚乙基二磷酸或乙二胺四甲叉磷酸；有机磷酸盐为乙二胺四甲叉磷酸钠。

4、根据权利要求 1 所述的一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，其特征在于步骤三中每升镁合金表面活化剂是由 30~150g 有机酸、50~180g 氟化物和余量的水组成。

5、根据权利要求 4 所述的一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，其特征在于所述有机酸为草酸、柠檬酸、酒石酸、磷酸、有机磷酸、有机磷酸盐中的一种或几种的组合；所述的有机磷酸为羟基亚乙基二磷酸或乙二胺四甲叉磷酸；所述的有机磷酸盐为乙二胺四甲叉磷酸钠；所述氟化物为氟化钠、氟化钾、氟化铵或氟化氢铵。

6、根据权利要求 1 所述的一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，其特征在于步骤四中每升锌合金浸液是由 20~50g 硫酸锌、80~150g 焦磷酸钾、5~15g 氟化锂、5~15g 碳酸钠、0.1~10g 金属硫酸盐、20~60g 磷酸和余量的水组成；锌合金浸液的 pH 值为 8~11。

7、根据权利要求6所述的一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，其特征在于所述磷酸为亚磷酸或正磷酸；所述金属硫酸盐为硫酸铁、硫酸镍、硫酸钴、硫酸铬、硫酸铝、硫酸镉、硫酸铈中的一种或其中几种的组合。

8、根据权利要求1所述的一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，其特征在于步骤五中每升电镀铜溶液是由 10~25g 二价铜离子、120~350 g 络合剂、10~50 g 碳酸钾、1~15 mL 双氧水和余量的水组成；电镀铜溶液的 pH 值为 9~12。

9、根据权利要求8所述的一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，其特征在于二价铜离子由氯化铜、硫酸铜、碱式碳酸铜、硝酸铜中的一种或几种提供。

10、根据权利要求8所述的一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法，其特征在于络合剂为柠檬酸、酒石酸、有机磷酸、有机磷酸盐中的一种或几种的组合；其中有机磷酸为羟基亚乙基二磷酸、乙二胺四甲叉磷酸或氨基三甲叉磷酸；有机磷酸盐为乙二胺四甲叉磷酸钠。

一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法

技术领域

本发明涉及一种镁合金电镀铜的方法。

背景技术

镁合金具有许多独特的优越性能。因此，镁合金在航空工业、汽车工业和电子通讯工业中得到了广泛的应用。但是，镁的耐蚀性较差，在潮湿空气、含硫气氛和海洋大气中易发生严重腐蚀，因而大大地限制了它的应用。只有对镁合金表面进行适当的处理才能使镁合金适应耐蚀耐磨的需求。目前镁合金表面处理的方法有很多种，镁合金电镀常用的方法是先浸锌，然后氰化物体系预镀铜，再电镀其它金属，然而上述预处理工艺要用到剧毒的氰化物。人们就在一直在不停地寻求可替代的其它工艺。先后曾经出现过焦磷酸镀铜、柠檬酸镀铜、氟硼酸镀铜、氨基磺酸镀铜、酸性硫酸盐镀铜、有机胺镀铜、羧酸盐镀铜和 HEDP 镀铜等无氰镀铜工艺。但都由于镀层结合力差（容易脱落）、孔隙率高、镀液不稳定（杂质容忍度差、易分解）等缺点没有得到大规模的应用。

发明内容

本发明的目的是为了解决现有镁合金无氰镀铜技术存在镀层结合力差、孔隙率高、镀液不稳定的缺点限制其大规模的应用的问题；而提供一种镁合金铸件无氰电镀铜的方法。本发明是关于一种用于镁合金铸件的无氰电镀铜技术，既可用于镁合金铸件预镀铜，也可用于电镀铜层加厚。

本发明中镁合金铸件无氰电镀铜的方法是由下述步骤实现的：一、碱洗：在 40~60℃ 的条件下，将镁合金铸件在碱洗液中浸泡 8~10min，然后水洗三至五次；二、有机酸洗：在室温的条件下，将经步骤一处理后的镁合金铸件在有机酸洗液中浸泡 5~30s，然后水洗三至五次；三、活化：在室温的条件下将镁合金铸件在镁合金表面活化剂中活化 5~15min，然后水洗三至五次；四、浸锌合金：a、在 60~90℃ 条件下，将镁合金铸件在锌合金浸液中浸泡 5~15min；b、在室温的条件下，将浸锌合金后的镁合金铸件在浓度为 20%~50%（重量）的硝酸溶液中活化 2~10s，再按步骤 a 的过程操作一次；五、电镀铜：在 20~50℃ 的温度、阴极电流密度 $D_k=0.5\sim 2.5\text{ A/dm}^2$ 的条件下，将经步骤四处理后的镁合金铸件在电镀铜溶液中施镀。

所得铜镀层的平均厚度 δ 可以通过下式计算:

$$\delta = \frac{(m_1 - m_2)}{s\rho} \times 10^4$$

其中, δ 表示镀层平均厚度 (单位: 微米), m_1 表示电镀后试件质量 (单位: 克), m_2 表示电镀前试件质量 (单位: 克), s 表示试件表面面积 (单位: 厘米²), ρ 表示镀层金属密度 (单位: 克/厘米³)。

步骤一中每升碱洗液是由 20~70 g 氢氧化钠、10~30 g 磷酸钠和余量的水组成。

步骤二中有有机酸洗液的浓度为 60~800g/L, 有机酸为草酸、柠檬酸、酒石酸、磷酸、有机磷酸、有机磷酸盐中的一种或几种的组合; 其中有机磷酸为羟基亚乙基二磷酸 (HEDP) 或乙二胺四甲叉磷酸 (EDTMP), 有机磷酸盐为乙二胺四甲叉磷酸钠 (EDTMPS)。

步骤三中每升镁合金表面活化剂是由 30~150g 有机酸、50~180g 氟化物和余量的水组成。其中所述有机酸为草酸、柠檬酸、酒石酸、磷酸、有机磷酸、有机磷酸盐中的一种或几种的组合; 所述的有机磷酸为羟基亚乙基二磷酸 (HEDP) 或乙二胺四甲叉磷酸 (EDTMP); 所述的有机磷酸盐乙二胺四甲叉磷酸钠 (EDTMPS); 所述氟化物为氟化钠、氟化钾、氟化铵或氟化氢铵。

步骤四中每升锌合金浸液是由 20~50g 硫酸锌、80~150g 焦磷酸钾、5~15g 氟化锂、5~15g 碳酸钠、0.1~10g 金属硫酸盐、20~60 g 磷酸和余量的水组成; 锌合金浸液的 pH 值为 8~11。其中所述磷酸为亚磷酸或正磷酸; 所述金属硫酸盐为硫酸铁、硫酸镍、硫酸钴、硫酸铬、硫酸钼、硫酸镉、硫酸铈中的一种或几种的组合。

步骤五中每升电镀铜溶液是由 10~25g 二价铜离子、120~350 g 络合剂、10~50 g 碳酸钾、1~15 mL 双氧水和余量的水组成; 电镀铜溶液的 pH 值=9~12。其中二价铜离子由氯化铜、硫酸铜、碱式碳酸铜 (又称铜锈)、硝酸铜中的一种或几种提供。其中络合剂为柠檬酸、酒石酸、有机磷酸、有机磷酸盐中的一种或几种的组合; 有机磷酸为羟基亚乙基二磷酸 (HEDP)、乙二胺四甲叉磷酸 (EDTMP) 或氨基三甲叉磷酸 (ATMP)。有机磷酸盐为乙二胺四甲叉磷酸钠 (EDTMPS)。

本发明既可用于镁合金铸件预镀铜, 也可用于电镀铜层加厚。所得铜镀

层的外觀光亮、结合力良好、孔隙率低，并且维护方便。电镀溶液的均镀能力及深镀能力优良。本发明方法的工艺简单。采用本发明方法镀铜后的镁合金铸件的应用范围广，可用于电子产品、汽车及其零配件、船舶和航空航天等领域。

附图说明

图1是不同镀层厚度与孔隙率之间的关系图。图2是10微米厚镀层的显微照片(放大3500倍)。图3是电镀铜镀层赫尔槽试样外观图。图4是划痕实验后的锌合金铸件表面图。

具体实施方式

具体实施方式一：本实施方式中镁合金铸件无氰电镀铜的方法是由下述步骤实现的：一、碱洗：在40~60℃的条件下，将镁合金铸件在碱洗液中浸泡8~10min，然后水洗三至五次；二、有机酸洗：在室温的条件下，将经步骤一处理后的镁合金铸件在有机酸洗液中浸泡5~30s，然后水洗三至五次；三、活化：在室温的条件下将经步骤二处理后的镁合金铸件在镁合金表面活化剂中活化5~15min，然后水洗三至五次；四、浸锌合金：a、在60~90℃条件下，将镁合金铸件在锌合金浸液中浸泡5~15min；b、在室温的条件下，将浸锌合金后的镁合金铸件在浓度为20%~50%（重量）的硝酸溶液中活化2~10s，再按步骤a的过程操作一次；五、电镀铜：在20~50℃的温度、阴极电流密度 $D_k=0.5\sim 2.5\text{ A/dm}^2$ 的条件下，将经步骤四处理后的镁合金铸件在电镀铜溶液中施镀。

本实施方式方法所得铜镀层的平均厚度 δ 可以通过下式计算：

$$\delta = \frac{(m_1 - m_2)}{s\rho} \times 10^4$$

其中， δ 表示镀层平均厚度（单位：微米）， m_1 表示电镀后试件质量（单位：克）， m_2 表示电镀前试件质量（单位：克）， s 表示试件表面面积（单位：厘米²）， ρ 表示镀层金属密度（单位：克/厘米³）。

由图1可见，采用本实施方式所得铜镀层的孔隙率低，当电镀铜层厚度达到10微米以上时，铜层的孔隙率为零，镀层的保护性能优越，能够很好地满足对镀层的孔隙率的要求。由图2可以说明微观上所得铜镀层的晶粒比较细致，镀层外观较平整。由图3可知本实施方式所得铜镀层的光泽度良好，

电流适应范围广。采用划痕试验法验证本实施方式得到铜镀层的结合力：用钢针在铜镀层表面纵横交错的划相距 2mm 的平行线，划痕达到基体，结果见图 4，可见划痕结交的区域没有镀层的起皮和脱落现象，说明结合力良好。

具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤一中每升碱洗液是由 20~70 g 氢氧化钠、10~30 g 磷酸钠和余量的水组成。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤一中每升碱洗液是由 30~60g 氢氧化钠、15~25g 磷酸钠和余量的水组成。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤一中每升碱洗液是由 50g 氢氧化钠、20g 磷酸钠和余量的水组成。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤二的浸泡时间为 10~25s。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤二的浸泡时间为 20s。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤二中有有机酸洗液的浓度为 60~800g/L，有机酸为草酸、柠檬酸、酒石酸、磷酸、有机磷酸、有机磷酸盐中的一种或几种的组合。其它与具体实施方式一相同。

本实施方式的有机酸、有机磷酸盐为组合物时，各种有机酸间可按任意比混合。

本实施方式的有机磷酸为羟基亚乙基二磷酸（HEDP）或乙二胺四甲叉磷酸（EDTMP），有机磷酸盐为乙二胺四甲叉磷酸钠（EDTMPs）。

具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式七不同的是：步骤二中有有机酸洗液的浓度为 100~700g/L。其它与具体实施方式七相同。

具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式七不同的是：步骤二中有有机酸洗液的浓度为 200~500g/L。其它与具体实施方式七相同。

具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式七不同的是：步骤二中有有机酸洗液的浓度为 400g/L。其它与具体实施方式七相同。

具体实施方式十一：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤二的活化时间为8~12min。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式十二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤二的活化时间为10min。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式十三：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤三中每升镁合金表面活化剂是由30~150g有机酸、50~180g氟化物和余量的水组成。其它与具体实施方式一相同。

本实施方式所述有机酸为草酸、柠檬酸、酒石酸、磷酸、有机磷酸、有机磷酸盐中的一种或几种的组合；当有机酸为组合物时，各种有机酸间可按任意比混合。所述的有机磷酸为羟基亚乙基二磷酸（HEDP）或乙二胺四甲叉磷酸（EDTMP）。所述的有机磷酸盐乙二胺四甲叉磷酸钠（EDTMPs）。所述氟化物为氟化钠、氟化钾、氟化铵或氟化氢铵。

具体实施方式十四：本实施方式与具体实施方式十三不同的是：步骤二中每升镁合金表面活化剂是由40~60g有机酸、80~150g氟化物和余量的水组成。其它与具体实施方式十三相同。

具体实施方式十五：本实施方式与具体实施方式十三不同的是：步骤二中每升镁合金表面活化剂是由50g有机酸、100g氟化物和余量的水组成。其它与具体实施方式十三相同。

具体实施方式十六：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤四中每升锌合金浸液是由20~50g硫酸锌、80~150g焦磷酸钾、5~15g氟化锂、5~15g碳酸钠、0.1~10g金属硫酸盐、20~60g磷酸和余量的水组成；锌合金浸液的pH值为8~11。其它与具体实施方式一相同。

本实施方式所述磷酸为亚磷酸或正磷酸。所述金属硫酸盐为硫酸铁、硫酸镍、硫酸钴、硫酸铬、硫酸铝、硫酸镉、硫酸铈中的一种或其中几种的组合；当金属硫酸盐为组合物时，各种金属硫酸盐间可按任意比混合。

具体实施方式十七：本实施方式与具体实施方式十六不同的是：每升锌合金浸液是由25~40g硫酸锌、100~130g焦磷酸钾、8~12g氟化锂、8~12g碳酸钠、2~8g金属硫酸盐、30~50g磷酸和余量的水组成。其它与具体实施方式十六相同。

具体实施方式十八：本实施方式与具体实施方式十六不同的是：每升锌合金浸液是由 30g 硫酸锌、110g 焦磷酸钾、10g 氟化锂、10g 碳酸钠、5g 金属硫酸盐、40g 磷酸和余量的水组成。其它与具体实施方式十六相同。

具体实施方式十九：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤五中每升电镀铜溶液含有 10~25g 二价铜离子、120~350 g 络合剂、10~50 g 碳酸钾、1~15 mL 双氧水和余量的水组成；用 50%氢氧化钾溶液调节电镀铜溶液的 pH 值，电镀铜溶液的 pH 值=9~12。其它与具体实施方式一相同。

本实施方式中电镀铜溶液配置过程如下：一、称量络合剂注入槽中，用 50%氢氧化钾溶液溶解稀释，使槽液 pH 值达到 5~7，加水到 2/3 体积稀释搅拌均匀；二、加入用水稀释五倍后的双氧水，在不断搅拌的条件下加入槽中；三、用 50%的氢氧化钾水溶液调整 pH 至 8，趁热分批加入已溶解好的二价铜盐，使之溶解；四、加入碳酸钾，边搅拌边溶解；五、用 50%的氢氧化钾溶液调整 pH 在 9~12 之间；六、过滤去除杂质，加水，然后采用 $0.1\sim0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 的低电流密度下电解 6~12 小时，即得到电镀铜溶液。

具体实施方式二十：本实施方式与具体实施方式十九不同的是：每升电镀铜溶液是由 15~22g 二价铜离子、150~300 g 络合剂、20~40 g 碳酸钾、5~12 mL 双氧水和余量的水组成。其它与具体实施方式十九相同。

具体实施方式二十一：本实施方式与具体实施方式十九不同的是：每升电镀铜溶液是由 20g 二价铜离子、200 g 络合剂、30 g 碳酸钾、10 mL 双氧水和余量的水组成。其它与具体实施方式十九相同。

具体实施方式二十二：本实施方式与具体实施方式十九不同的是：二价铜离子由氯化铜、硫酸铜、碱式碳酸铜（又称铜锈）、硝酸铜中的一种或几种按任意比提供。其它与具体实施方式十九相同。

具体实施方式二十三：本实施方式与具体实施方式十九不同的是：络合剂为柠檬酸、酒石酸、有机磷酸、有机磷酸盐中的一种或几种的组合。其它与具体实施方式十九相同。

本实施方式的络合剂为组合物时，各种络合剂间可按任意比混合。

具体实施方式二十四：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是：有机磷酸为羟基亚乙基二磷酸（HEDP）、乙二胺四甲叉磷酸（EDTMP）或氨基

三甲叉磷酸(ATMP)。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式二十五：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是：有机磷酸盐为乙二胺四甲叉磷酸钠(EDTMPS)。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式二十六：本实施方式中镁合金铸件无氰电镀铜的方法是由下述步骤实现的：一、碱洗：在60℃的条件下，将镁合金铸件在碱洗液中浸泡10min，然后水洗三至五次；其中每升碱洗液是由40 g氢氧化钠和15g磷酸钠，其余为水。二、有机酸洗：在室温的条件下，将经步骤一处理后的镁合金铸件在浓度为300g/L的磷酸中活化20s，然后水洗三至五次；三、活化：在室温的条件下将经步骤二处理后的镁合金铸件在镁合金表面活化剂中活化8min，然后水洗三至五次；每升镁合金表面活化剂是由80g柠檬酸和120g氟化氢，其余为水。四、浸锌合金：a、在90℃条件下，将经步骤二处理后的镁合金铸件在锌合金浸液中浸泡10min；其中每升锌合金浸液是由50g硫酸锌、120g焦磷酸钾、10g氟化锂、12g碳酸钠、1g硫酸镍和20~60 g正磷酸，其余为水；锌合金浸液的pH值为9~11；b、在室温的条件下，将浸锌合金后的镁合金铸件在浓度为50%（重量）的硝酸溶液中活化3~5s，再按步骤a重复操作一次。五、电镀铜：在25℃的温度、阴极电流密度 $D_k=1A/dm^2$ 的条件下，将经步骤四处理后的镁合金铸件在电镀铜溶液中施镀；其中每升电镀铜溶液是由45 g氯化铜、150g羟基亚乙基二磷酸(HEDP)、80 g乙二胺四甲叉磷酸钠(EDTMPS)、30 g碳酸钾和8 mL双氧水，其余为水，电镀铜溶液的pH值=10~12。

本实施方式在步骤五中使用 50%的氢氧化钾溶液调节 pH 值。

本实施方式中镁合金铸件牌号为AZ91D，进行预镀铜打底处理。

镁合金的化学成分（按质量百分比）：Al（铝）8.5~9.5%，Cu（铜）0.35%，Fe（铁）0.004%，Mn（锰）0.17%，Ni（镍）0.001%，Si（硅）0.05%，Zn（锌）0.45~0.9%。

用此方法得到的电镀铜镀层外观光亮、孔隙率低（连续施镀45分钟，孔隙率即可达到零），经锉刀试验测试镀层与镁合金的结合力良好。

具体实施方式二十七：本实施方式与具体实施方式二十六不同的是：步骤三中每升镁合金表面活化剂是由150g羟基亚乙基二磷酸（HEDP）和80g氟

化钠，其余为水；步骤四的b步中硝酸溶液的浓度为35%（重量），在硝酸溶液中活化的时间为5~8s；步骤五中每升电镀铜溶液是由55 g碱式碳酸铜、180g 羟基亚乙基二磷酸（HEDP）、75g氨基三甲叉磷酸（ATMP）、30 g碳酸钾和10 mL双氧水，其余为水，电镀铜溶液的pH值=9~11，电镀铜阴极电流密度 $D_k=2.5\text{A/dm}^2$ 。其它与具体实施方式二十五相同。

本实施方式中镁合金铸件牌号AM60B，进行预镀铜打底。

镁合金的化学成分（按质量百分比）：Al（铝）5.5~6.5%，Cu（铜）0.010%，Fe（铁）0.005%，Mn（锰）0.25%，Ni（镍）0.002%，Si（硅）0.10%，Zn（锌）0.22%。

用此方法得到的电镀铜镀层外观光亮、孔隙率低（连续施镀20分钟，孔隙率即可达到零），锉刀试验测试结合力良好。

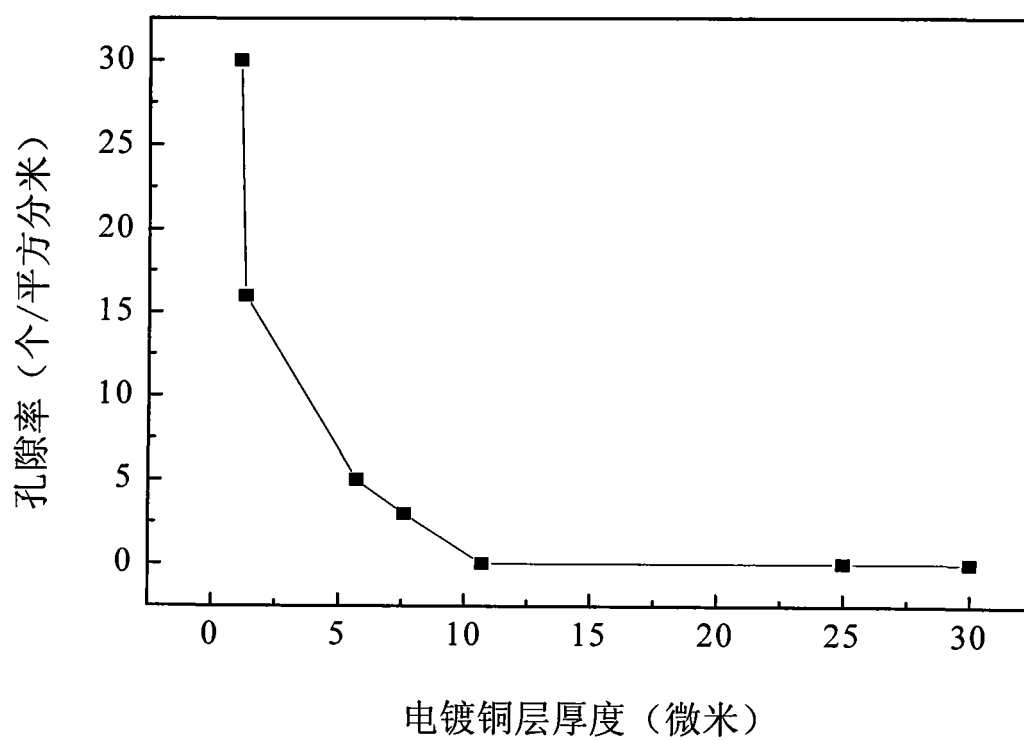


图 1

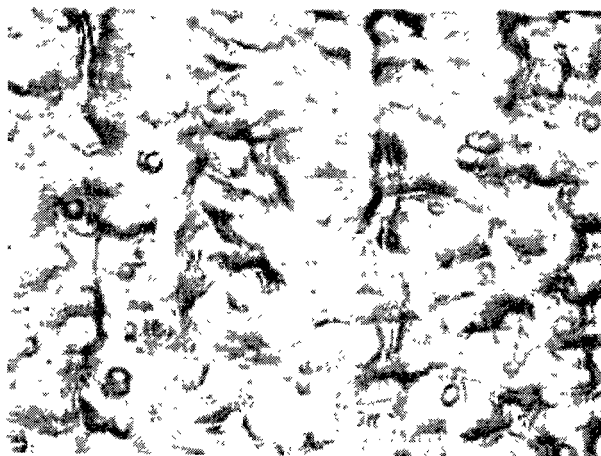


图 2

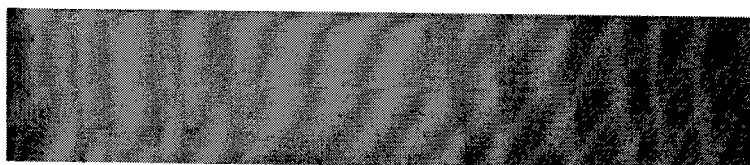


图 3



图 4