

高等学校教材

电镀工艺学

DIANDOU GONGYIXUE

冯立明 王玥 主编



化学工业出版社

高等学校教材

电镀工艺学

冯立明 王 玥 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共十章,包括电镀基本知识、电镀电极过程、影响镀层组织及分布的因素、镀液与镀层的性能、镀前表面处理工艺、单金属电镀工艺、电镀合金工艺、化学镀、金属转化膜处理和电镀清洁生产。为便于学习,每章后附有思考题,并于书后附有与课程内容密切相关的电化学习与电镀工艺实验。

本书可作为高等院校材料类、化学化工类专业学生的教材,也可供从事电镀生产、科研、设计的工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

电镀工艺学/冯立明,王玥主编. —北京:化学工业出版社, 2010. 8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-08977-9

I. 电… II. ①冯… ②王… III. 电镀-工艺学-高等学校-教材 IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 121817 号

责任编辑:宋林青
责任校对:蒋宇

文字编辑:糜家铃
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装订:三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张18 字数468千字 2010年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

电镀作为一种重要的表面处理技术，在材料防护、精饰和获得功能镀层等方面具有重要的应用。《电镀工艺学》也是材料类、化工类专业中表面工程领域重要的专业课程之一。

为了满足高等院校相关专业本、专科教学需要及电镀技术领域的需求，我们编写了《电镀工艺学》。编写过程力求遵循认知规律，注重内容的连续性和逻辑性，使大家能对电镀原理、电镀工艺和电镀质量管理形成完整的概念。在简要介绍电镀电极过程、影响镀层组织及分布的因素等基本理论的基础上，重点介绍了电镀前处理工艺、单金属电镀、合金电镀、化学镀及不同材料的转化膜处理工艺，简单介绍了镀液及镀层性能测试方法、电镀清洁生产的基本知识。工艺部分力求内容的实用性，可操作性。在介绍工艺配方、工艺条件的同时，对镀液成分、电沉积条件、镀液中杂质成分对镀层质量的影响作了较详尽的分析，为读者全面掌握电镀工艺、解决电镀过程出现的问题拓展了思路。因此，本书对从事电镀生产、科研、设计的工程技术人员也很有参考价值。《电镀工艺学》是一门以实验为基础、实践性很强的课程，为此，在书后列出了与本课程教学内容密切相关的七个实验，供选用。

全书内容分为十章。第1章、第5章、6.4、6.5、7.3、7.5、8.1、9.6由冯立明编写，第2章~第4章、6.1、6.3、7.1、7.4、8.2、9.1、9.5和实验部分由王玥编写，6.2、9.2~9.4和第10章由蔡元兴编写，7.2、8.3由郭晓斐编写，6.6、6.7由张华平、刘春霞编写。王续建、龙杰州等电镀技术人员提供了相关技术资料，石磊、魏雪、刘艳等参与了部分文字的整理工作。全书由冯立明、王玥主编，石金生、刘静萍对书稿提出了许多建议。

本书编写过程中，参考了国内外专家和同行的大量著作和文献，借鉴了一些企业的工艺资料，在此表示诚挚的感谢！

由于编者水平所限，疏漏及不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者
2010年4月

目 录

第 1 章 电镀基本知识	1	3.1.2 络合剂	41
1.1 电镀的基本概念	1	3.1.3 导电盐	42
1.2 电镀电源	1	3.1.4 缓冲剂	42
1.3 电镀槽的结构	2	3.1.5 添加剂	42
1.4 电镀通用挂具	3	3.1.6 阳极去极化剂	44
1.5 电镀生产的形式	5	3.2 工艺条件的影响	44
1.6 电镀层的分类及作用	6	3.2.1 电流密度	44
1.7 电镀层的标识方法	7	3.2.2 温度	44
1.8 电镀中的基本计算	8	3.2.3 pH 值	45
1.8.1 法拉第定律	8	3.2.4 搅拌	45
1.8.2 电流密度、电镀时间及镀层平均厚度之间的关系	9	3.2.5 阴、阳极板面积比	46
1.9 国内外电镀工艺的现状与发展趋势	10	3.2.6 电流波形	46
1.10 电镀工艺学的学习方法	11	3.2.7 极间距	47
思考题	11	3.3 阴、阳极材料的影响	48
第 2 章 电镀电极过程	12	3.3.1 基体金属	48
2.1 电极反应过程	12	3.3.2 基体镀前加工性质	48
2.1.1 电极反应	12	3.3.3 阳极材料	48
2.1.2 离子双电层的结构模型	12	3.4 析氢	49
2.1.3 电毛细现象及在电镀中的应用	13	3.4.1 析氢对镀层质量的影响	49
2.1.4 微分电容曲线及在电镀中的应用	15	3.4.2 影响析氢的因素	50
2.1.5 活性粒子在电极与溶液界面上的吸附	17	3.4.3 减少析氢的注意事项	53
2.2 电极的极化	19	思考题	53
2.2.1 极化与析出电位	19	第 4 章 镀液与镀层的性能	54
2.2.2 极化曲线及极化度	22	4.1 镀液性能及测试方法	54
2.2.3 极化曲线在电镀中的应用	24	4.1.1 分散能力	54
2.3 金属的电沉积	28	4.1.2 覆盖能力	61
2.3.1 金属电沉积的条件	28	4.1.3 整平能力	62
2.3.2 金属的电结晶过程	29	4.1.4 镀液的其他性能	64
2.3.3 电结晶条件对镀层质量的影响	31	4.2 镀层性能及测试方法	65
2.4 电镀的阳极过程	32	4.2.1 镀层外观	65
2.4.1 电镀中的阳极和钝化现象	32	4.2.2 镀层厚度	66
2.4.2 金属钝化的机理	34	4.2.3 镀层结合力	67
2.4.3 影响电镀中阳极过程的主要因素	37	4.2.4 镀层耐腐蚀性	67
思考题	40	4.2.5 镀层孔隙率	69
第 3 章 影响镀层组织及分布的因素	41	4.2.6 镀层硬度	69
3.1 镀液组成的影响	41	4.2.7 镀层耐磨性	70
3.1.1 主盐	41	4.2.8 镀层钎焊性	70
3.1.2		4.2.9 镀层内应力	71
3.1.3		4.2.10 镀层脆性	71
3.1.4		4.3 赫尔槽试验	71
3.1.5		思考题	73
3.1.6			

第5章 镀前表面处理工艺	74	6.3.3 氰化镀铜	136
5.1 金属零件镀前处理的内容和意义	74	6.3.4 多元羟基化合物代氰铜工艺	138
5.2 机械法前处理工艺	75	6.3.5 不合格镀层的退镀	138
5.2.1 滚光	75	6.4 电镀铬	139
5.2.2 振动光饰	77	6.4.1 概述	139
5.2.3 旋转光整	79	6.4.2 六价铬电镀铬的电极过程	140
5.2.4 刷光	79	6.4.3 六价铬电镀铬液成分及工艺条件	142
5.2.5 喷砂(丸)	80	6.4.4 六价铬电镀铬工艺	147
5.2.6 磨光	83	6.4.5 低浓度铬酐镀铬工艺	152
5.2.7 抛光	84	6.4.6 三价铬盐镀铬工艺	152
5.3 除油	86	6.4.7 稀土镀铬工艺	154
5.3.1 有机溶剂除油	86	6.4.8 有机添加剂镀铬工艺	155
5.3.2 化学除油	86	6.5 电镀锡	156
5.3.3 电化学除油	88	6.5.1 酸性硫酸盐镀锡	156
5.3.4 超声波除油	89	6.5.2 碱性镀锡	158
5.4 浸蚀	90	6.5.3 氟硼酸盐镀锡	161
5.4.1 化学浸蚀	90	6.5.4 卤化物镀锡	162
5.4.2 电化学浸蚀	91	6.5.5 有机磺酸盐镀锡	162
5.4.3 超声波场内浸蚀	92	6.5.6 晶纹镀锡	162
5.4.4 弱浸蚀	92	6.5.7 锡须的防止与不良锡镀层的去除	163
5.5 金属的电解抛光	93	6.6 电镀金	163
5.5.1 电抛光机理	93	6.6.1 氰化物镀金	164
5.5.2 电抛光溶液及工艺规范	94	6.6.2 亚硫酸盐镀金	167
5.6 特殊材料的前处理	97	6.6.3 脉冲镀金	169
5.6.1 不锈钢的镀前处理	97	6.6.4 高速镀金和高速选择镀金	169
5.6.2 锌合金压铸件的镀前处理	98	6.6.5 金的回收	169
5.6.3 铝及其合金的镀前处理	99	6.7 电镀银	171
5.6.4 镁及其合金的镀前处理	101	6.7.1 镀银前处理	171
5.6.5 非金属材料的镀前处理	103	6.7.2 氰化物镀银	172
思考题	105	6.7.3 硫代硫酸盐镀银	174
第6章 单金属电镀工艺	106	6.7.4 其他无氰镀银	175
6.1 电镀锌	106	6.7.5 镀后处理	176
6.1.1 氰化物镀锌	106	6.7.6 银镀层变色后的处理	178
6.1.2 硫酸盐镀锌	109	6.7.7 电镀银在电子领域的重要应用——高速局部镀银	178
6.1.3 碱性锌酸盐镀锌	111	6.7.8 银的回收	179
6.1.4 氰化镀锌	113	思考题	180
6.1.5 镀锌后处理	116	第7章 电镀合金工艺	182
6.2 电镀镍	120	7.1 合金共沉积原理	182
6.2.1 电镀暗镍	122	7.2 电镀锌基合金	185
6.2.2 电镀光亮镍	124	7.2.1 电镀锌-镍合金	185
6.2.3 双层镀镍	128	7.2.2 电镀锌-铁合金	187
6.2.4 多层镀镍	129	7.2.3 不合格锌合金镀层退镀	189
6.2.5 不合格镀层的去除	130	7.3 电镀镍基合金	189
6.3 电镀铜	130		
6.3.1 硫酸盐镀铜	131		
6.3.2 焦磷酸盐镀铜	134		

7.3.1 电镀镍-铁合金	189	9.2.2 阳极氧化	234
7.3.2 电镀镍-磷合金	191	9.2.3 微弧氧化	235
7.3.3 电镀镍-钴合金	192	9.3 铜及铜合金的氧化与着色	235
7.4 电镀铜基合金	194	9.3.1 铜与铜合金的氧化	236
7.4.1 电镀铜-锡合金	194	9.3.2 铜及铜合金的着色	237
7.4.2 电镀铜-锌合金及仿金电镀	198	9.4 不锈钢的着色	237
7.5 电镀锡基合金	203	9.5 钢铁的氧化	239
7.5.1 电镀锡-铅合金	203	9.5.1 钢铁的高温发黑工艺	239
7.5.2 电镀锡-镍合金	204	9.5.2 钢铁的常温发黑工艺	241
7.5.3 电镀锡-钴-锌三元合金	205	9.6 钢铁的磷化	242
思考题	207	9.6.1 磷化膜形成机理	242
第8章 化学镀	208	9.6.2 磷化处理的分类	245
8.1 化学镀镍	208	9.6.3 影响磷化处理质量的因素	246
8.1.1 化学镀镍的机理和特点	208	9.6.4 磷化液配方举例	249
8.1.2 化学镀镍溶液的组成和作用	210	思考题	249
8.1.3 化学镀镍的工艺条件及其影响	212	第10章 电镀清洁生产	250
8.1.4 化学镀镍的典型工艺	213	10.1 电镀清洁生产与工艺选择	250
8.1.5 化学镀镍液的工艺管理	215	10.1.1 清洁生产的概念	250
8.1.6 化学镀镍废液的再生与处理	216	10.1.2 电镀清洁生产的选择	250
8.2 化学镀铜	216	10.1.3 电镀清洁生产的前沿技术	252
8.2.1 以甲醛为还原剂的化学镀铜 工艺	217	10.2 电镀生产中的节水方法	253
8.2.2 以次磷酸钠为还原剂的化学镀铜 工艺	219	10.3 电镀生产中资源的循环利用	255
8.2.3 化学镀铜的应用	220	思考题	257
8.3 化学镀银	221	实验部分	258
8.3.1 化学镀银的机理	222	实验一 镀锌液阴极极化曲线的测定	258
8.3.2 化学镀银液的组成及作用	222	实验二 碱性锌酸盐镀锌液分散能力的 测定	260
8.3.3 化学镀银的工艺条件及其影响	222	实验三 电镀光亮镍赫尔槽实验及镀层 孔隙率的测定	263
8.3.4 化学镀银的典型工艺	223	实验四 ABS塑料化学镀铜工艺	267
8.3.5 化学镀银液的工艺管理	223	实验五 纯铝的阳极氧化、着色及封闭处 理工艺	269
思考题	224	实验六 镀液阴极电流效率的测定	272
第9章 金属转化膜处理	225	实验七 钢铁零件的高温氧化(发黑) 工艺	274
9.1 铝及其合金的氧化及着色	225	附录	276
9.1.1 化学氧化	225	参考文献	279
9.1.2 阳极氧化	225		
9.1.3 微弧氧化	230		
9.2 镁及其合金的氧化及着色	233		
9.2.1 化学氧化	233		

第 1 章 电镀基本知识

1.1 电镀的基本概念

电镀 (electroplate, galvanization) 是用电化学方法在导电固体表面沉积一层薄金属、合金或复合材料的过程, 是一特殊的电解过程。电镀装置如图 1-1 所示, 将欲镀零件或基材与电镀电源负极相连, 欲镀覆的金属或不溶性的导体与电镀电源正极相连, 以含有欲镀覆金属离子的溶液为电解质溶液, 接通电源后, 控制适当的工艺条件, 使欲镀金属、合金或复合材料在阴极上沉积析出。

据初步统计, 目前可以获得的工业镀层达到 60 多种, 其中单金属镀层 20 多种、合金镀层 40 多种, 而进行过研究的合金电镀层则有 250 多种, 极大地丰富和延伸了冶金学中关于合金的概念, 因此, 电解液 (镀液)、阳极材料也是千差万别。

欲镀零件可以是钢铁、铝、锌、铜及其合金等导体, 也可以是塑料、布料、陶瓷等非金属材料, 但这些非金属材料自身不导电, 电镀前须进行导电化处理。

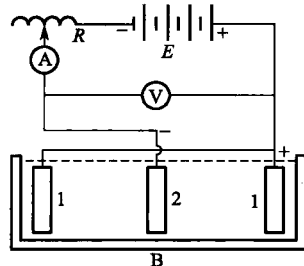


图 1-1 电镀装置示意
A—直流电流表; B—电镀槽;
V—直流电压表; E—直流电源;
R—可变电阻; 1—阳极; 2—阴极

1.2 电镀电源

根据电镀的基本概念, 欲形成电镀层, 必须有电镀电源, 也称为电镀整流器。电镀电源可向镀槽的阴阳两极提供一定的电压、电流和符合工艺要求的输出波形, 保证不同镀层的质量要求。电镀电源的特点是输出电压低、电流大。根据工艺要求, 额定输出电压一般在 6~30V, 额定电流一般为几百安培至数千安培, 有的高达数万安培。电镀所施加的电压值取决于电镀液的组成和工艺规范, 电流值除了与镀液的组成和工艺规范有关外, 还与镀件面积有关。电源波形可以根据实际镀层要求选择全波、直流、交直流叠加和脉冲电流等。

电镀电源一般采用硅整流电源、可控硅电源或高频开关电源。硅整流电源因效率低、体积大、成本高及难以实现自动控制等缺点, 在电镀领域中应用受到限制, 属于淘汰产品; 可控硅电源靠晶闸管及二极管整流, 具有稳压、稳流、软启动等功能, 可灵活应用于生产线中。

冷却方式分为自冷、风冷、水冷和油浸自冷等。由于可控硅电源输出波形为脉动直流, 电压低时不连续, 为了提高输出波形的平滑性, 可增加滤波器或采用多相整流电路。近几年随着微机控制技术在晶闸管整流器中的广泛应用, 可以实现输出波形的换向、直流叠加脉冲、波形分段控制等, 还可以实现计时、定时、自动控温、电量计量和定量等控制功能。高频开关电源自 20 世纪 90 年代开始在电镀领域使用, 现已大范围推广应用。普通开关电源的输出波形为高频调制的脉冲直流, 若对平滑性有较高要求, 可以增加直流滤波器, 冷却方式一般采取风冷。该类电源因效率高、体积小、节约能源等突出特点, 在 3000A 以下通用型电镀电源中有较强的竞争力。通过实际生产的运行检验, 其稳定性、输出波形和控制方面已能够满足生产的需要, 现正在向 5000~10000A, 甚至更大容量扩展, 有望在大多数电镀领

域中取代可控硅电源。

1.3 电镀槽的结构

镀槽 (plating bath/tank) 是贮存镀液的容器, 是电镀车间主要设备之一。图 1-2 是常规电镀槽的基本结构, 主要包括槽体和导电装置, 有的镀槽还有槽液加热或冷却装置、搅拌装置等。

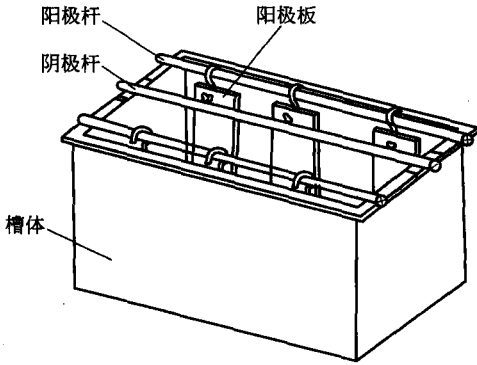


图 1-2 常规电镀槽结构

槽体也称为槽身或槽壳, 是镀槽的主体。槽体有时直接盛装溶液, 有时作衬里的基体或骨架。对槽体的基本要求是不渗漏并具有一定的刚度与强度, 以免由于槽体变形过大造成衬里层的破坏。制作槽体的材料可用钢板、聚氯乙烯板 (PVC)、聚丙烯板 (PP) 等, 也有的使用钛板。小型槽体还可以用有机玻璃板制作, 具体使用的材料可根据贮存溶液的性质和材料供应情况来选择, 同时应考虑经济效益。其中硬聚氯乙烯塑料槽, 耐腐蚀性能较高, 可直接盛放多种液体, 在

溶液体积较小、操作温度低于 60°C 的情况下使用广泛。PP 板材的强度和耐热性高于 PVC, 可用于操作温度低于 110°C 的各种电镀液、化学镀液和前处理溶液等。对于大容量镀槽, 可用钢板焊接制成, 如需盛放腐蚀性液体, 可加 PVC、聚乙烯 (PE) 及环氧玻璃钢等耐腐蚀衬里。

导电装置主要是指电极杆, 其作用是在固定槽中悬挂工件和极板, 并向其输送电流。电极杆可用紫铜、黄铜、铝或钢铁制成, 支撑在槽口的绝缘支座上, 由汇流排或软电缆连接到直流电源上。导电杆与电源的连接可用软电缆直接通过接线夹固定在导电杆一端, 也可将导电杆放在槽端导电座的凹口上, 导电座再与电源电缆或汇流排 (busbar) 相连接。极杆的长度可根据槽体长度确定。由于极杆用绝缘夹片固定安装在镀槽的上边并留有与导电线连接的一段长度 (约 50mm), 因此, 每根极杆的长度应大于槽体长度的外部尺寸。如采用阴极往复移动装置, 则极杆长度还要加上往复移动的距离 (一般为 100mm 以上), 并通过与偏心轮的连接实现往复运动。导电极杆要能通过镀槽所需的全部电流而不至于温度过高, 能承受装挂零件及挂具的重量而不至于变形过大, 还要便于擦洗, 因此, 极杆的横截面积既要满足电流密度要求, 又要有足够的抗弯强度。导电铜杆或铜管的材料可以采用黄铜和紫铜, 其许用电流可按表 1-1、表 1-2 选用。

表 1-1 黄铜 (H62) 极杆的许用电流

直径/mm	10	12	16	20	25	28	30	32	35	40	50
电流/A	120	150	240	350	470	620	750	900	1000	1100	1350

表 1-2 紫铜管的许用电流

单位: A

铜管外径/mm	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
壁厚/mm	2	344	490	630	750	865	990	1100	1200	1320
	2.5	380	540	690	835	975	1100	1230	1350	1460
	3	415	590	760	920	1060	1200	1330	1470	1600
	4	470	675	840	1040	1200	1370	1530	1690	1850
	5	560	735	950	1150	1340	1520	1700	1900	2070

电镀槽选用导电电极杆的规格和标准见表1-3。

表1-3 电镀槽选用导电电极杆规格和标准

单位: mm

电镀槽 公称尺寸/mm		600×500 ×800	800×600 ×800	1000×800 ×800	1200×800 ×800	1200×800 ×1200	1500×800 ×1200	2000×800 ×1200	2500×800 ×1200	3000×800 ×1200
一般 电镀 槽	黄铜杆	φ12	φ16	φ20	φ25	φ28	φ28	φ32	φ35	φ40
	黄铜管	φ20×3	φ25×4	φ30×4	φ35×4.5	φ35×4.5	φ40×5	φ40×5	φ45×6	φ50×7
镀铬 及电 抛光 槽	黄铜杆	φ16	φ20	φ25	φ28	φ30	φ35	φ40	φ45	φ50
	黄铜管	φ25×4	φ30×4	φ35×4.5	φ35×4.5	φ40×5	φ45×6	φ50×7		

注:表中黄铜管尺寸均指外径/mm×壁厚/mm。

槽体一般都选用矩形槽,当镀件形状和尺寸特殊时,也采用其他形式。例如长轴镀铬时,常采用大圆柱形镀槽,有利于四周悬挂阳极,使镀层厚度均匀。在选择槽体内部尺寸时,既要满足产量上的需要,又要使最大的工件(包括挂具)能够顺利入槽。一般使阳极和工件之间的距离在150mm以上,工件和槽底距离在200mm以上,工件最高点距液面50mm以上,液面距槽口上边沿100~200mm,工件与两端槽壁之间距离50~100mm,加热管与阳极之间距离50~100mm。一般来说,每米(有效长度)极杆可悬挂工件的面积为0.4~0.8m²,每升镀液可通过的电流为0.8~1.5A,以免镀液发生过热现象。

1.4 电镀通用挂具

挂具(plating rack)在电镀过程中主要起导电、支撑和固定零件等作用,使零件在电镀槽中尽可能得到均匀的电流,因此挂具制作是否合理对保证产品质量、提高生产效率、降低成本意义重大。挂具材料和绝缘材料选择要合理,其结构要保证镀层厚度的均匀性;挂具要有良好的导电性能,能满足工艺要求;零件装、卸操作要方便,生产率高。

电镀挂具的形式和结构,应根据工件的几何形状、镀层的技术要求、工艺方法和设备的大小决定。例如,片状镀件在上、下道工序之间会因镀液的阻力而漂落,在选用挂具时要将镀件夹紧或用铜丝扎紧。若镀件较重而有孔时,可选用钩状的挂具。如自行车钢圈是圆形的,而且只镀内侧,此时可选用较大的夹具将钢圈外侧夹住。

电镀通用夹具大都用于镀层不太厚、允许零件在镀槽内晃动以及电流密度不太高的镀种,如镀锌、镉、锡、铜、镍等。通用挂具可将各部分焊接成固定式,也可将挂钩和支杆制作成可调节的装配式。电镀时零件与零件之间应考虑自由空间和电力线的影响。通用电镀挂具的形式和结构如图1-3所示,挂钩形式如图1-4所示。

总之,挂具的形式必须视镀件的形状和被镀表面而定。在电镀中挂具形式和结构的选用是否合理,材料使用是否恰当会直接影响产品质量和生产效率。挂具常用的金属材料见表1-4,常用金属材料的相对导电率比较见表1-5。

挂具截面积的大小选择是很重要的,若挂具截面积过小,需要很长的时间才能使镀层厚度达到要求。若截面积过大,则会造成材料的浪费。

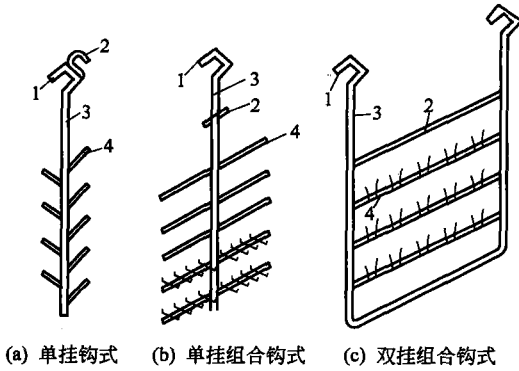


图 1-3 电镀挂具形式和结构

1—吊钩；2—提杆；3—立杆；4—支杆

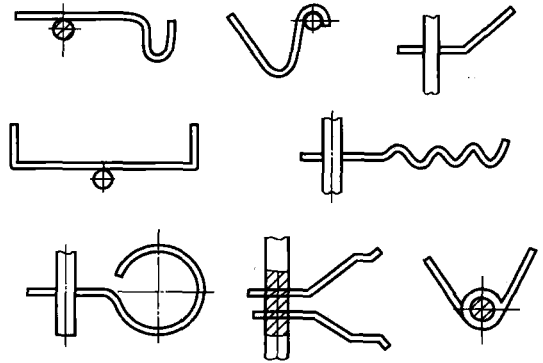


图 1-4 挂钩形式

表 1-4 电镀挂具常用的金属材料

镀液种类	电流密度/(A/dm ²)	挂具主杆材料	挂具支杆材料
酸性镀铜	1~8	紫铜、黄铜	黄铜、磷青铜
氰化镀铜	0.5~7	紫铜、铁	黄铜、铜丝
镀镍	0.5~7	紫铜、黄铜	黄铜、铜丝
镀铬	10~40	紫铜	紫铜
镀锡	1~3	紫铜、黄铜	黄铜、磷青铜
镀锡	1.5~5	紫铜、黄铜	黄铜、磷青铜
酸性镀锌	2~3	紫铜、黄铜	黄铜、磷青铜
镀黄铜	0.3~0.5	铁、黄铜	黄铜、磷青铜
镀金	0.1~2	黄铜	不锈钢、黄铜
镀银	0.5~2	黄铜	不锈钢、黄铜
镀铁	2~20	镍	不锈钢、黄铜
氟硼酸镀液	1~3	铜	紫铜、黄铜
阳极氧化	0.8~2	铝	铝
碱性镀锌	2~5	紫铜、黄铜	黄铜、磷青铜

表 1-5 常用金属材料的相对电导率比较

材料名称	相对电导率(相对于铜)	材料名称	相对电导率(相对于铜)
铜	100%	镍	25%
铝及铝合金	60%	低碳钢	17%
黄铜	28%	不锈钢	7%
磷青铜	25.8%	钛	0.5%~1%
铅	8%		

几种镀件所需挂具的截面积计算公式如下。

① 镀镍挂具的截面积

$$A = \frac{5SI_n}{4m} \quad (1-1)$$

② 镀铜、锌、锡、铜锡合金挂具的截面积

$$A = \frac{3SI_n}{5m} \quad (1-2)$$

③ 装饰性镀铬挂具截面积

$$A = \frac{5SI_n}{m} \quad (1-3)$$

④ 耐磨性硬铬挂具的截面积

$$A = \frac{(30 \sim 50) S I n}{3m} \quad (1-4)$$

式中 A ——挂具的截面积, mm^2 ;
 S ——镀件的有效面积, dm^2 ;
 n ——镀件数量;
 I ——电流, A;
 m ——主杆数量。

挂具和阴极杆的接触是否良好, 对电镀质量至关重要, 尤其是在大电流镀硬铬及装饰性电镀中采用阴极移动搅拌时, 往往因接触不良而产生接触电阻, 使电流不畅通。因而产生断续停电现象, 引起镀层结合力不良, 还会影响镀层厚度, 造成耐蚀性能降低。因此要求在加工挂具和使用时, 要保持挂具与阴极杆之间接触点的清洁和良好的接触。导电杆截面常用的有圆形及矩形, 要求挂钩设计时的悬挂方法也不同。图 1-5 为几种悬挂方法的比较。

挂具的主、支杆应进行绝缘处理。挂具绝缘前应去除毛刺、焊垢并整平。实际使用时可用包扎法和涂层处理。包扎法通常采用宽度为 $10 \sim 20\text{mm}$, 厚度为 $0.3 \sim 1\text{mm}$ 的聚氯乙烯塑料薄膜带或者玻璃纤维布在挂具上需要绝缘的部位自下而上进行包扎并拉紧, 再用透明绝缘漆浸渍, 干燥后即可使用。

目前这种方法主要用在批量较小的挂具, 大量使用的是将绝缘涂料通过浸涂或流化床等方式形成致密的绝缘涂层。

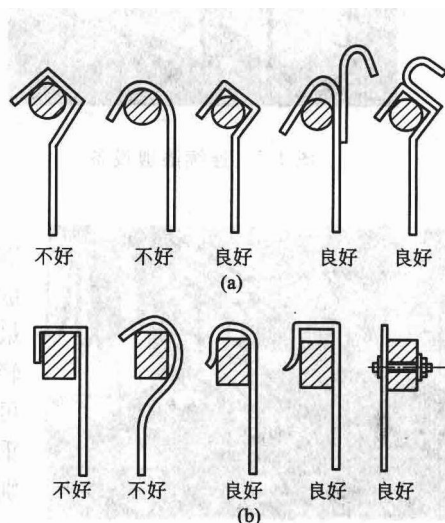


图 1-5 挂具悬挂方法的比较

1.5 电镀生产的形式

电镀操作方式因工件大小、工件形状、生产纲领不同差异很大, 如根据工件大小、形状, 可采用挂镀 (rack plating)、滚镀 (barrel plating)、连续镀 (continuous plating) 和刷镀 (brush plating) 等方式。根据生产规模, 可选择手工操作, 机械化、自动化操作等。

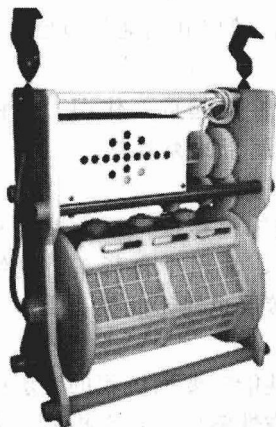


图 1-6 滚筒的基本形式

挂镀是将工件挂在特别设计的挂具上, 具有导电效率高、电镀质量好等优点, 是常用的电镀形式, 适用于一般尺寸的制品, 但该电镀形式, 工件上卸挂具麻烦, 镀件上有挂具印。对于工件小、批量大、不容易装挂的工件可选择滚镀, 如紧固件、垫圈、销子等。滚镀是将零件装在用 PVC、PP 等材质做成的六边形、八边形或圆形滚筒中, 通过滚筒转动搅拌。滚筒的基本形式如图 1-6 所示。滚镀省略了上、卸挂具手续, 节约工时, 生产效率比挂镀高 $4 \sim 6$ 倍; 因为工件不断滚动, 相当于强烈搅拌, 可使镀件表面气泡及早脱离, 防止杂质黏附, 镀层光亮; 但滚镀零件的形状和大小受到限制, 镀层厚度一般低于挂镀, 多数在 $10\mu\text{m}$ 以下,

而且镀层厚度不易掌握；工件容易变形、碰损，要求保持棱角的零件，不能采用滚镀。连续镀适用于成批生产的线材和带材。刷镀则适用于局部镀或修复。

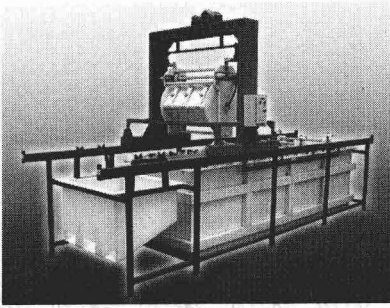


图 1-7 连续滚镀设备

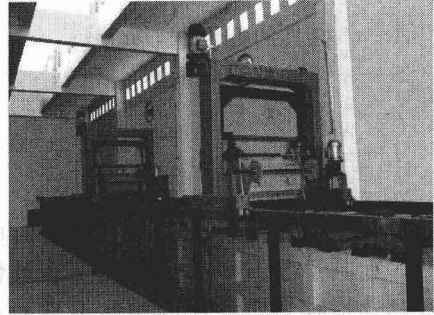


图 1-8 龙门式自动生产线

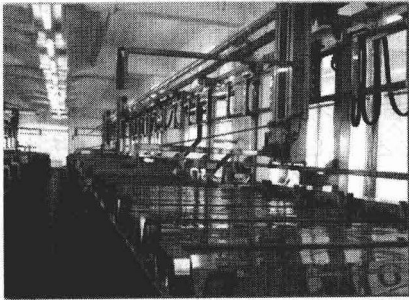


图 1-9 全自动单臂式电镀生产线

对于批量小、工件经常变化的单位，适于采用间歇式手工操作；而产量大、产品相对稳定的电镀厂一般采用自动控制的电镀生产线，各种工艺参数维持在最佳工艺状态，保证了镀层质量和成品率；同时，减轻了操作者的劳动强度和对健康的危害。自动生产线可以是滚镀，也可以是挂镀，结构形式因工件形状、重量而异。图 1-7 是连续滚镀设备，图 1-8、图 1-9 分别为龙门式自动生产线和全自动单臂式电镀生产线的示意。

除了挂镀、滚镀两种常用的电镀形式外，一些特殊的产品还可以采用其他电镀形式，如针状工件可以采用振动电镀，对于局部电镀的电子产品可以采用喷射电镀等。

1.6 电镀层的分类及作用

目前，金属镀层通常按镀层的用途或镀层与基体金属的电化学关系分类，有的也根据镀层的组成或结构区分，如合金镀层、复合镀层等。

按镀层的用途可把镀层分为三大类，即防护性镀层、防护-装饰性镀层和功能性镀层。

(1) 防护性镀层

镀层主要用于金属零件的防腐蚀，镀层厚度及其均匀性对防护性能起重要作用。镀锌层、镀镉层、镀锡层以及锌基合金（Zn-Fe、Zn-Co、Zn-Ni）镀层均属于此类镀层。

(2) 防护-装饰性镀层

镀层既要求防腐蚀，又要求具有经久不变的外观，称为防护-装饰性镀层。该类镀层常采用多层电镀，如 Cu-Ni-Cr 多层电镀就是典型的防护-装饰性镀层，常用于自行车、缝纫机、小轿车的外露部件。目前正流行的花色电镀、黑色电镀及仿金镀层也属于此类镀层。

(3) 功能性镀层

为了满足光、电、磁、热、耐磨性等特殊物理性能或物理化学性能需要而沉积的镀层称为功能性镀层，目前品种较多。如耐磨和减摩镀层、导电性镀层、磁性镀层等，在机械、电器、信息材料等领域广泛应用。

信息材料具有很大的发展潜力，磁性记忆材料是其中重要的分支，如录音带、磁环线、磁鼓、磁盘等存储装置均需磁性材料，常用的有钴-镍、镍-铁、钴-镍-磷等磁性合金镀层；作为磁光记录材料，有钐-钴、钽-铁-钴等。另外磁性材料作为屏蔽材料，应用也很广泛，如在布料、纤维等软体上电沉积铁、镍及其合金后，广泛用于军用设备包装及民用产品的防辐射。

随着科技的发展，电镀还可用于制备纳米材料、高性能材料薄膜，如超导氧化物薄膜、电致变色氧化物薄膜、金属化合物半导体薄膜、形状记忆合金薄膜、梯度材料薄膜等。电镀在功能材料领域的应用有待进一步拓展。

按照基体金属与镀层的电化学关系，镀层可分为阳极镀层和阴极镀层两大类。

所谓阳极镀层（anodic coating）就是当镀层与基体金属构成腐蚀微电池时，镀层为阳极，首先溶解，这种镀层不仅能对基体起机械保护作用，还起电化学保护作用。就铁上镀锌而言，在通常情况下，由于锌的标准电位比铁负，当镀层有缺陷（针孔、划伤等）而露出基体时，如果有水蒸气凝结于该处，则锌-铁就形成了腐蚀电偶。此时锌作为阳极而溶解，铁作为阴极， H^+ 在其上放电而逸出氢气，从而保护铁不受腐蚀。因此，我们把这种情况下的镀锌层叫做阳极镀层。为了防止金属腐蚀，应尽可能选用阳极镀层，并保证镀层有一定的厚度。

所谓阴极镀层（cathodic coating）是镀层与基体构成腐蚀微电池时，镀层为阴极，这种镀层只能对基体金属起机械保护作用。例如，在钢铁基体上镀锡，当镀层有缺陷时，铁-锡形成腐蚀电偶，但锡的标准电极电位比铁正，它是阴极，因而腐蚀电偶作用的结果将导致铁阳极溶解，而氢在锡阴极上析出。这样一来，镀层尚存，而其下面的基体却逐渐被腐蚀，最终镀层也会脱落下来。因此，阴极镀层只有当它完整无缺时，才能对基体起机械保护作用，一旦镀层被损伤，不但保护不了基体，反而加速了基体的腐蚀，所以阴极性镀层要尽量减少孔隙率。

由于金属的电极电位随介质而发生变化，因此镀层究竟属于阳极镀层还是阴极镀层，需视介质而定。例如，镀锌层对钢铁基体来讲，在一般条件下是典型的阳极镀层，但在 $70\sim 80^\circ C$ 的热水中，锌的电位变得比铁正，因而变成了阴极镀层；锡对铁而言，在一般条件下是阴极镀层，但在有机酸中却成为阳极镀层。

并非所有比基体金属电位负的金属都可以用作防护性镀层，因为镀层在所处的介质中如果不稳定，将迅速被介质腐蚀，失去对基体的保护作用。如锌在大气中能成为黑色金属的防护性镀层，是由于它既是阳极镀层，又能形成碱式碳酸锌保护膜，所以很稳定。但在海水中，尽管锌对铁仍是阳极镀层，但在氯化物中不稳定，从而失去保护作用，所以，航海船舶上的仪器不能单独用镀锌层来防护，而用镉层或代镉镀层。

1.7 电镀层的标识方法

《金属镀覆和化学处理表示方法》（GB/T 13911—92）规定了机械电子产品表面镀层和涂覆标识方法为：

基体 / 镀覆方法 · 镀覆层名称 镀覆层厚度 镀覆层特征 · 后处理

由多种镀覆方法形成镀层时，当某一种方法不同于最左侧标注的方法时，要在镀层前标出镀覆方法并用间隔号“·”隔开。镀覆层特征、厚度及后处理无具体要求时，允许省略。

【例1】 Fe/Ep · Cu10Ni15bCr0.3

表示在钢材基体上，电镀铜 $10\mu m$ 以上、光亮镍 $15\mu m$ 以上、铬 $0.3\mu m$ 以上。

【例 2】 Al/Et·A·Cl (BK)

表示基体铝材, 电化学处理, 阳极氧化, 着黑色。

基体材料的表示符号采用国际通用的化学元素符号, 金属镀层也用化学元素符号表示, 如表 1-6 所示。

表 1-6 基体材料和金属镀层的表示符号

材料名称	表示符号	材料名称	表示符号
铁、钢	Fe	钛及钛合金	Ti
铜及铜合金	Cu	塑料	PL
铝及铝合金	Al	硅酸盐材料(陶瓷、玻璃等)	CE
锌及锌合金	Zn	其他非金属	NM
镁及镁合金	Mg		

镀覆及处理方法表示符号采用该方法的英文词组中第一个单词的第一个字母的大写, 后面的单词的第一个字母用小写, 如表 1-7 所示。

表 1-7 镀覆方法、处理方法的表示

镀覆及处理方法名称	表示符号	镀覆及处理方法名称	表示符号	镀覆及处理方法名称	表示符号	镀覆及处理方法名称	表示符号
电镀	Ep	电化学处理	Et	有机溶剂除油	SD	化学抛光	CHP
化学镀	Ap	化学处理	Ct	化学除油	CD	机械抛光	MP
钝化	P	磷化	Ph	电解除油	ED	喷砂	SB
氧化	O	硫酸阳极氧化	A(s)	化学酸洗	CP	喷丸	SHB
电解着色	Ec	着色	Cl	化学碱洗	AC	滚光	BB
铬酸盐封闭	Cs	涂装	Pt	电解除油	EP	刷光	BR
防变色	At	热熔	Fm	电化学抛光	ECP	磨光	GR

镀覆及处理特征表示符号采用相对英文单词的第一个字母的小写, 见表 1-8。

表 1-8 镀覆及处理特征的表示

特征名称	符号	特征名称	符号	特征名称	符号	特征名称	符号	特征名称	符号
光亮	b	导电	cd	双层或三层	d	微裂纹	mc	松孔	p
半光亮	S	绝缘	i	微孔	mp	硬质	hd	普通	r

1.8 电镀中的基本计算

1.8.1 法拉第定律

当电流通过电解质溶液或熔融电解质时, 电极上将发生电化学反应, 并伴有物质析出或溶解, 法拉第定律可定量表达电极上通过的电量与反应物质的量之间的关系。即电流通过电解质溶液时, 在电极上析出(溶解)的物质的质量(n)与通过的电量(Q)成正比; 通过 1 法拉第电量, 就析出或消耗相当于 1mol 电子的物质的量。设通过的电量为 $Q(C)$, 反应的电子的量为 z , 生成的物质的量为 $n(\text{mol})$, 则法拉第定律关系式为:

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (1-5)$$

如果物质的摩尔质量为 $M(\text{g/mol})$, 物质的质量为 $m(\text{g})$, 电流强度为 $I(\text{A})$, 通电时间为 $t(\text{s})$, 则:

$$m = nM = \frac{QM}{zF} = \frac{ItM}{zF} \quad (1-6)$$

式中, M/Fz 是仅与析出物质的性质有关的常量, 表示每通过 1C 的电量析出物质的质量, 称为该物质的电化学当量 (K), 单位为 mg/C 或 $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$ 。表 1-9 列出了一些元素的电化学当量。

表 1-9 一些元素的电化学当量

元 素	符 号	原子价	当 量	电化学当量	
				mg/C	g/(A · h)
金	Au	1	197.2	2.043	7.357
		3	65.7	0.681	2.452
银	Ag	1	107.88	1.118	4.025
镉	Cd	2	56.21	0.582	2.097
锌	Zn	2	32.69	0.339	1.220
铬	Cr	6	8.67	0.0898	0.324
		3	17.34	0.180	0.647
钴	Co	2	29.47	0.306	1.100
铜	Cu	1	63.54	0.658	2.372
		2	31.77	0.329	1.186
铁	Fe	2	27.93	0.289	1.0416
氢	H	1	1.008	0.010	0.0375
镉	In	3	38.25	0.399	1.429
镍	Ni	2	29.35	0.304	1.095
氧	O	2	8.00	0.0829	0.298
铅	Pb	2	103.61	1.074	3.865
铂	Pt	4	48.81	0.506	1.821
铑	Rh	3	34.30	0.355	1.280
锡	Sn	2	59.35	0.615	2.214
		4	29.68	0.307	1.107

例如, 酸性镀铜时, Cu^{2+} 被还原为 Cu , $M/zF = 63.5/2 \times 96485.3 = 0.329 \times 10^{-3} \text{g/C}$ [或 $1.186 \text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$]。氰化镀铜中铜由 +1 价被还原为 0 价, 氰化镀铜的 M/zF 为酸性镀铜的 2 倍。也就是说, 当两种镀液通过相同的电量时, 氰化镀铜的镀层质量比酸性镀铜多一倍。为获得同样厚度的镀层, 前者所需时间只是后者的一半。

如设 $M/zF = K$, 则合金电化学当量可按下式计算:

$$K_{A-B} = 1/(w_A/K_A + w_B/K_B) \quad (1-7)$$

式中 K_{A-B} ——A-B 合金的电化学当量, $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$;

K_A, K_B ——金属 A 与 B 的电化学当量, $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$;

w_A, w_B ——合金中组分金属 A、B 的质量分数。

例如, 含锡 10% 的 Cu-Sn 合金的电化学当量计算如下 (锡以 +4 价计, 铜以 +2 价计):

$$K_{\text{Cu-Sn}} = 1/(90\%/1.186 + 10\%/1.107) \text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$$

1.8.2 电流密度、电镀时间及镀层平均厚度之间的关系

已知电流密度、电镀时间和阴极电流效率可由式(1-8) 计算出阴极上沉积金属的平均厚度:

$$d = 100KD_k t \eta_k / 60\rho \quad (1-8)$$

式中 d ——镀层厚度, μm ;

K ——待镀金属的电化学当量, $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$;

D_k ——阴极电流密度, A/dm^2 ;

t ——电镀时间, min ;

η_k ——阴极电流效率，%；

ρ ——待镀金属密度， g/cm^3 。

通常用单位时间内沉积层厚度表示电沉积速率，以 $\mu m/h$ 表示。

1.9 国内外电镀工艺的现状与发展趋势

电镀是一种对基体表面进行装饰、防护以及获得某些特殊性能的表面处理技术。最先公布的电镀文献是1800年由意大利 Brugnattelli 教授提出的镀银工艺，1805年他又提出了电镀金工艺；到1840年，英国 Elkington 提出了氰化镀银的第一个专利，并用于工业生产，这是电镀工业的开始，他提出的镀银电解液一直沿用至今；同年，Jacobi 提出了从酸性溶液中电铸铜的第一个专利；1843年，酸性硫酸铜镀铜工艺用于工业生产，同年 R. Böttger 提出了镀镍工艺；1915年实现了在钢带表面酸性硫酸盐镀锌，1917年 Proctor 提出了氰化物镀锌，1923~1924年，C. G. Fink 和 C. H. Eldridge 提出了镀铬的工业方法，从而使电镀逐步发展成为完整的电化学工程体系。

电镀合金开始于19世纪40年代的铜-锌合金（黄铜）和贵金属合金电镀。由于合金镀层具有比单金属镀层更优越的性能，人们对合金电沉积的研究也越来越重视，已由最初的获得装饰性为目的的合金镀层发展到装饰性、防护性及功能性相结合的新合金镀层的研究上。到目前为止，电沉积能得到的合金镀层大约有250多种，但用于生产上的仅有30余种。其代表性的镀层有 Cu-Zn、Cu-Sn、Ni-Co、Pb-Sn、Sn-Ni、Cd-Ti、Zn-Ni、Zn-Sn、Ni-Fe、Au-Co、Au-Ni、Pb-Sn-Cu、Pb-In、Sn-Co、Cu-Zn-Sn 等。

随着科学技术和工业的迅速发展，人们对自身的生存环境提出了更高的要求。1989年联合国环境规划署工业与环境规划中心提出了“清洁生产”的概念，电镀作为一种重污染行业，急需改变落后的工艺，采用符合“清洁生产”的新工艺。美国学者 J. B. Kushner 提出了逆流清洗技术，大大节约了水资源，受到了各国电镀界和环境保护界的普遍重视；在电镀生产中研发各种低毒、无毒的电镀工艺，如无氰电镀、代六价铬电镀、代镉电镀、无氟电镀、无铅电镀，从源头上消减了污染严重的电镀工艺；达克罗（Dacromet）与交美特技术（Geomet）作为表面防腐的新技术在代替电镀 Zn、热镀 Zn 等方面得到了应用，在实现对钢铁基体保护作用的同时，减少了电镀过程中产生的酸、碱、Zn、Cr 等重金属废水及各种废气的排放。

我国电镀工业在新中国成立后，特别是改革开放之后得到快速发展。在不断完善传统电镀工业的同时，在清洁生产工艺研发和推广方面做了大量工作。为解决氰化物污染问题，从20世纪70年代开始无氰电镀，无氰镀锌、镀铜、镀镉、镀金等工艺先后投入生产；大型制件镀硬铬、低浓度铬酸镀铬、低铬酸钝化、无氰镀银及防银变色等相继应用于工业生产；实现了直接从镀液中获得光亮镀层，如镀光亮铜、光亮镍等，不仅提高了产品质量，也改善了繁重的抛光劳动；在新工艺与研究方面，出现了双极性电镀、换向电镀、脉冲电镀等；高耐蚀性的双层镍、三层镍、镍铁合金和减摩镀层亦用于生产；刷镀、真空镀和离子镀在一些领域代替了电镀。

近几年，随着国际、国内一系列法律、法规的颁布实施，尤其是我国“清洁生产促进法”、“循环经济促进法”的颁布实施，节能、环保和资源循环利用成为电镀工作者的三大工作主题，并取得了很多突破。化学镀镍-磷合金技术、三价铬盐镀铬、电镀锌三价铬及无铬钝化等代铬技术得到推广应用；以金刚石、氧化铝、聚四氟乙烯等作为弥散相的各种复合电镀取得较大进展，有的已得到工业应用，成为耐磨、减摩领域的重要发展方向；无铅电子电