

实用电镀技术丛书 **第二版**

中国表面工程协会电镀分会 组织编写

防护装饰性镀层

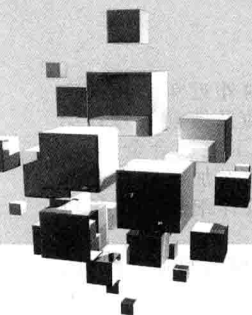
第二版

屠振密 刘海萍 张锦秋 编著



化学工业出版社





实用电镀技术丛书 **第二版**

中国表面工程协会电镀分会 组织编写

防护装饰性镀层

第二版

屠振密 刘海萍 张锦秋 编著



化学工业出版社

·北京·

本书结合多年来的教学、科研和生产实践,并参阅了国内外近年来相关文献和资料修订而成。主要包括四部分内容,第一篇是金属腐蚀及镀前处理;第二篇包括电镀的基本原理,电镀单金属及其合金,并适当增加了电镀合金部分;第三篇是黑色金属转化膜,轻金属转化膜和金属着色,适当地增加了镁合金和钛合金表面处理内容;第四篇包括热浸镀锌、铝及锡等,还较详细地介绍了机械镀方法和机械镀锌工艺等。

本书可供表面处理、腐蚀与防护、电化学工艺及电镀等领域的科研、设计、工程技术人员和生产技术人员使用和参考,也可供大中专院校有关专业的师生使用及参考。

图书在版编目(CIP)数据

防护装饰性镀层/屠振密,刘海萍,张锦秋编著. —2
版. —北京:化学工业出版社,2014.4
(实用电镀技术丛书,第二版)
ISBN 978-7-122-19755-9

I. ①防… II. ①屠…②刘…③张… III. ①电镀-
镀层-研究 IV. ①TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 026446 号

责任编辑:杜进祥
责任校对:吴 静

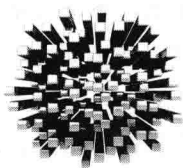
文字编辑:孙凤英
装帧设计:尹琳琳

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 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张18¼ 字数547千字
2014年5月北京第2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:58.00 元

版权所有 违者必究



序言

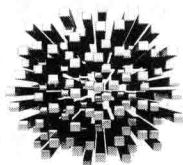
《实用电镀技术丛书》自 2003 年陆续问世以来，一直受到广大电镀工作者的热烈欢迎。在相同类型书籍已琳琅满目的今天，仍能取得如此好的成绩，绝不是偶然的。这首先是因为电镀技术面对的应用对象极其广泛，对专业书籍的需求量的确很大。通过电镀能达到保护金属基体免遭腐蚀、能使金属与非金属器件表面获得美丽的外观、可赋予器件表面机械物理与化学的各种特殊功能、得以用较薄的镀层来取代实体的贵重金属材料等。在各行各业中为实现这些目的，自然要极大地关注它。其次，应得益于丛书选定的各册内容都比较系统而且全面。它既包括了各个镀种的重点工艺，又有镀液与镀层的检测手段，还对大家十分关心的清洁生产及添加剂的选用问题列出专册加以论述。另外还有一个原因就是参加编写的人员均系国内知名的专家学者。他们不但学识渊博，而且有着相当好的生产实践经验。在编写过程中注意到了理论与实际的结合，并在选材上认真贯彻了这部丛书的实用二字。

电镀技术属于生产技术性学科。在学科发展上它有别于基础理论。一般来说，基础理论性学科的发展比较缓慢，它有一定的相对稳定性，而生产工艺性学科则不然，它的发展变化是相当快的。自《实用电镀技术丛书》开始出版至今已十年有余，在此期间有关电镀的新工艺、新技术、新材料、新设备会不断涌现。这些革新自然应当在书中有所体现，才能使之紧紧跟随上科学技术前进的步伐。显然，丛书

经修改后的再版很有必要。此外，任何一部书出版后，无论是学术内容上，还是文字叙述上总会存在一些令作者本人感到不够满意的地方，也就是说，总会存在一些令人遗憾之处。同时，还会有热心的读者提出一些理应修改的建设性意见，也需要有个改正的机会。这是个很普遍的现象。这也正是丛书再版时应当完成的任务。经过作者们的努力，我们期待着再版后的新书，会受到更多读者的欢迎。

郭砣桐

中国表面工程协会电镀分会名誉理事长



第二版前言

《防护装饰性镀层》于 2004 年出版以来,受到了国内专家、读者的关注和好评。近 10 年来,随着科学技术和现代工业的快速发展,表面处理技术在其中占有越来越重要的地位,出现了许多新工艺、新技术和新材料,相比以往在技术水平上有了很大提高,并大大促进了防护装饰性镀层的研究应用和发展。特别是近几年来,政府制定了一系列严格的法律法规,对环保和清洁生产提出了越来越高的要求,相应地,绿色表面处理技术不断被开发出来。为了使广大读者能够了解最新的相关技术发展状况,《实用电镀技术丛书》编委会和化学工业出版社提出了修订该书的要求。

笔者结合多年来的教学、科研和生产实践,并参阅了国内外的相关文献和资料,对《防护装饰性镀层》(第一版)的内容进行了较大的调整、补充或删减,对此书进行了全面的修订。

本书主要包括四部分内容:第一篇是金属腐蚀及镀前处理;第二篇是电镀单金属及其合金;第三篇是黑色及有色金属转化膜与金属着色;第四篇是热浸镀和机械镀。在修订过程中基本保持了该书第一版的基本体系和主要特点,但多数章节作了较大变动,主要在内容上进行了适当补充或删减,更加突出了近 10 年来增加的新工艺、新技术和新材料,特别补充了电镀工艺和转化膜处理中的绿色环保内容和技术,并较大地删减和压缩了含氰及含铬(VI)等有毒工艺,尽量介绍无氰、低氰、无铬(VI)、三价铬、低铬和代铬等新工艺,全书尽可

能体现清洁生产、节能、节水、减排等措施。本书第一版共 20 章，经修订后第二版增为 22 章。

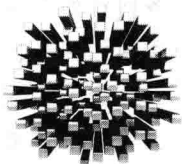
本书由屠振密、刘海萍、张锦秋编著。屠振密教授编写第一～五，十四，十五，二十一，二十二章；刘海萍副教授编写第六～十三章；张锦秋老师编写第十六～二十章。在编著过程中李宁教授、曹立新教授和胡会利副教授对书内部分章节进行了审阅，毕四富老师和屠姝同学对书内一些章节进行了校对，化学工业出版社的编辑对该书的再版也给予了大力支持和帮助，在此一并表示衷心的感谢。

本书参阅了国内外的相关文献和资料，列于各章内容之后，并在此表示感谢。

由于编著者水平所限，书中疏漏和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

屠振密

2014 年 1 月



第一版前言

防护装饰性镀层的研究和应用已有 100 余年的历史。特别是近 20 年来,科学技术和现代工业的发展以及新技术、新工艺和新型添加剂的不断开发、改进和提高,大大促进了防护装饰性镀层的研究、应用和发展。

我们结合多年来的科研、教学和生产实践,并查阅了国内外的大量参考文献资料,在中国表面工程协会电镀分会的组织和领导下编写了这本书。在编著过程中我们尽量注意内容的先进性、科学性、系统性和实用性,并注意采用近几年来发展的新技术和新工艺以及无害化工艺,以保护环境。

本书全面系统地介绍了防护装饰性镀层的预处理、典型工艺和后处理,钢铁和有色金属的转化膜技术,热浸镀和机械镀等内容,并结合工艺对金属的腐蚀与防护做了简要介绍,以帮助读者理解上述各种工艺技术及其应用。

本书由屠振密教授主编,秦宝兴高工主审。其中,第一章~第五章、第十三章的第三节和第十二章由屠振密编著;第六章~第八章、第十一章~第十三章第一、二节和第十四章的第一节由韩书梅高工编著;第十五章~第十八章由杨哲龙教授编著;第九章~第十章和第十四章的第二节~第四节由李宁教授和王桂香博士编著;第十九章由李新华高工编著。

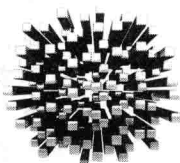
本书在编著过程中得到了许多同志的热情支持和帮助,特别是黎

德育同志热情帮助修改和打印书稿；同时本书也参阅和引用了国内外许多同行的文章及数据，在此一并表示感谢。全书承蒙秦宝兴高工悉心审阅，并提出许多宝贵意见，特此表示谢意。

本书可供从事防护装饰性镀层的科学、技术人员、技术工人和教学工作人员使用和参考，并可作为腐蚀与防护、电化学、电镀工程等专业的教材和参考书。

屠振密

于哈尔滨工业大学



目录

第一篇 金属腐蚀及镀前处理	1
第一章 金属腐蚀与防护	2
第一节 金属腐蚀的分类	3
第二节 金属腐蚀热力学和动力学的基本特性	4
一、金属腐蚀倾向的判断	4
二、钢铁等金属的电势-pH图及其应用	5
三、金属腐蚀动力学基本概念	6
第三节 金属在自然环境中的腐蚀	8
一、大气腐蚀	8
二、海水腐蚀	9
三、土壤腐蚀	10
第四节 金属的耐蚀性及防护	10
一、铁的耐蚀性	10
二、碳钢的耐蚀性	12
三、合金钢和不锈钢的耐蚀性	13
四、锌及锌合金的耐蚀性	13
五、铜及铜合金的耐蚀性	14
六、镍及镍合金的耐蚀性	15
七、铝及铝合金的耐蚀性	15
八、钛及钛合金的耐蚀性	16
九、金属腐蚀的防护	16
第五节 金属腐蚀试验方法	19
一、腐蚀质量法	20

二、腐蚀深度法	20
三、腐蚀容量法	21
四、腐蚀电化学法	21
参考文献	25
第二章 镀前预处理	26
第一节 粗糙表面的整平	26
一、磨光和机械抛光	26
二、滚光和光饰	29
三、喷砂和喷丸	32
第二节 脱脂	33
一、有机溶剂脱脂	33
二、化学脱脂	34
三、电化学脱脂	38
四、超声波脱脂	41
五、乳化液脱脂	41
第三节 浸蚀	42
一、常用浸蚀剂及其作用	43
二、常用的金属浸蚀方法	45
第四节 化学抛光和电化学抛光	48
一、化学抛光	48
二、电化学抛光	50
第五节 难镀金属的前处理	54
一、特种钢材的前处理	55
二、铝及铝合金(压铸件)的前处理	56
三、镁及镁合金的前处理	60
四、钛和钛合金的前处理	62
五、锌合金压铸件的前处理	65
六、镍和铬镀层上电镀前处理	66
参考文献	67



第二篇 电镀单金属及其合金 69

第三章 电镀的基本理论 70

第一节 电镀的作用与发展趋势 70

一、电镀的作用和镀层分类	70
二、电镀的发展概况及展望	73
第二节 电化学基本概念	74
一、法拉第定律和电流效率	74
二、电极电势	75
三、电极的极化	76
四、沉积电势和过电势	79
五、极化曲线和极化度	79
六、电镀液的分散能力	80
第三节 金属电沉积的基本理论	82
一、单金属电沉积的条件	83
二、金属共沉积的条件	83
三、实现金属共沉积的措施	84
四、金属共沉积的特点和影响因素	86
五、金属共沉积的类型	88
参考文献	89
第四章 电镀锌及锌合金	90
第一节 电镀锌	90
一、镀锌层的特性和用途	90
二、氰化镀锌	91
三、碱性锌酸盐镀锌	96
四、氯化钾(钠)镀锌	101
五、铵盐镀锌	107
六、硫酸盐镀锌	112
七、镀后除氢处理	115
八、镀锌层钝化处理	116
第二节 电镀锌合金	130
一、锌合金镀层的特性和后处理	131
二、电镀锌镍合金	132
三、电镀锌铁合金	146
四、电镀锌钴合金	153
五、电镀锡锌合金	156
六、电镀锌锰合金	159

七、锌合金镀层的特性和应用	161
参考文献	162
第五章 电镀镉及镉钛合金	164
第一节 镀镉层的性质和用途	164
第二节 氰化物电镀镉	165
一、氰化物镀镉工艺	165
二、氰化物镀镉的电极反应	166
三、镀液中各成分的作用及工艺条件的影响	166
第三节 酸性硫酸盐镀镉	168
一、硫酸盐镀镉工艺	168
二、镀液中各成分的作用	169
三、工艺条件的影响	169
第四节 有机配合物镀镉	170
一、HEDP 镀镉	170
二、氨基配合物镀镉	170
第五节 镀后处理	171
一、出光及钝化处理	171
二、除氢	172
第六节 电镀镉钛合金	172
参考文献	173
第六章 电镀铜及铜合金	174
第一节 氰化物镀铜	175
一、氰化物电镀工艺	175
二、镀液中各主要成分的作用	176
三、工艺条件的影响因素	177
第二节 硫酸盐镀铜	178
一、硫酸盐酸性镀铜的电极反应	179
二、光亮硫酸盐镀铜	179
三、高分散能力光亮、半光亮硫酸盐镀铜	183
第三节 焦磷酸盐镀铜	186
一、焦磷酸盐镀铜工艺	186
二、电极反应	187
三、镀液中各成分的作用	187

四、工艺条件的影响因素及镀液维护	188
第四节 有机膦酸 (HEDP) 镀铜	189
一、HEDP 镀铜液组成及工艺条件	189
二、镀液配制	190
三、镀液成分及其作用	190
四、操作工艺的影响	191
第五节 柠檬酸盐镀铜	193
第六节 电镀铜锌合金	195
一、氰化物镀黄铜工艺	196
二、无氰镀黄铜工艺	198
第七节 电镀铜锡合金	200
一、氰化物电镀铜锡合金工艺	201
二、焦磷酸盐体系电镀铜锡合金	202
第八节 仿金电镀	203
一、仿金电镀工艺流程	204
二、氰化物仿金电镀	204
三、非氰化物仿金电镀	205
参考文献	207
第七章 电镀镍及镍合金	209
第一节 无添加剂的瓦特镍和高氯化物电镀	210
一、镀液组成和工艺条件	210
二、镀镍的电极反应	211
三、镀液配制	211
四、镀液中各成分的作用	212
五、工艺条件的影响因素	212
第二节 电镀镍添加剂	214
一、光亮剂	214
二、润湿剂	216
三、镀镍中间体	216
四、镀镍的商品添加剂	217
第三节 电镀光亮镍	218
一、镀液组成及工艺条件	218
二、光亮镀镍溶液的维护	219

三、杂质的影响及处理方法	219
四、镀液大处理	222
第四节 电镀多层镍	223
一、电镀半光亮镍	223
二、电镀高硫镍	224
三、电镀镍封	225
四、电镀高应力镍	227
五、电镀多层镍	228
第五节 电镀黑色镍和枪色镍	231
第六节 电镀珍珠镍	232
第七节 电镀低应力镍	235
第八节 电镀镍铁合金	236
第九节 电镀镍磷合金	238
第十节 电镀镍钴合金	240
参考文献	241
第八章 电镀铬及铬合金	242
第一节 电镀普通铬	243
一、电镀铬基本原理	243
二、普通镀铬工艺	244
第二节 稀土镀铬及电镀硬铬	249
一、稀土镀铬	249
二、复合型添加剂镀铬和高效镀铬	251
第三节 电镀黑铬	251
第四节 三价铬镀铬	253
一、三价铬镀装饰性铬工艺	254
二、三价铬镀厚铬	256
三、三价铬镀黑铬	258
四、三价铬电镀阳极	259
第五节 电镀铬合金	260
一、电镀铬钼合金	260
二、电镀铬镍合金	261
三、电镀铬磷合金	264
参考文献	264

第九章 电镀锡及锡合金	266
第一节 碱性镀锡	266
一、碱性镀锡工艺	267
二、电极反应	267
三、镀液中各成分的作用	268
四、工艺条件的影响因素	269
五、镀液的使用要点及影响因素	269
第二节 酸性镀锡	270
一、酸性镀锡工艺	271
二、电极反应	272
三、镀液中各成分的作用	273
四、工艺条件的影响	274
第三节 氟硼酸盐镀锡	274
一、氟硼酸盐镀锡工艺	274
二、溶液配制	275
三、工艺维护	275
第四节 卤化物镀锡	276
第五节 甲基磺酸盐镀锡	276
一、甲基磺酸盐镀锡工艺	277
二、镀液成分及作用	278
第六节 高速镀锡	279
一、弗洛斯坦镀锡工艺	279
二、镀液的配制及维护	280
三、镀液中各成分的作用和工艺条件的影响	280
第七节 晶纹镀锡	283
第八节 电镀铅锡合金	285
一、氟硼酸盐镀铅锡合金	285
二、其它铅锡合金电镀工艺	287
第九节 电镀锡镍、锡钴合金	288
一、电镀锡镍合金	288
二、电镀锡钴合金	291
第十节 电镀锡铋合金	292
一、硫酸盐电镀锡铋合金	293

二、甲磺酸盐电镀锡铋合金	294
三、柠檬酸盐电镀锡铋合金	296
第十一节 电镀锡铈合金	297
第十二节 电镀锡锌合金	300
一、柠檬酸盐电镀锡锌合金	300
二、焦磷酸盐电镀锡锌合金	301
参考文献	302
第十章 电镀铅、铁及其合金	304
第一节 电镀铅及铅合金	304
一、氟硼酸盐镀铅	305
二、碱性配合物镀铅	307
三、磺酸盐镀铅	308
第二节 电镀铁及铁合金	309
一、硫酸亚铁镀铁	310
二、氯化亚铁镀铁	312
三、硫酸亚铁-氯化亚铁镀铁	316
四、其它镀铁工艺	316
五、电镀铁钼合金	317
六、电镀铁钨、铁磷合金	317
参考文献	318
第十一章 电镀银及银合金	320
第一节 氰化物电镀银	320
一、氰化物镀银工艺	320
二、镀液配制	321
三、镀液中主要成分的作用	322
四、工艺条件的影响	323
第二节 无氰镀银	323
一、无氰电镀银工艺	324
二、镀液各成分的作用	327
三、工艺条件控制	328
四、工艺流程	329
第三节 镀银层防变色	330
一、镀银层变色的原因分析	330
二、镀银层防变色处理工艺	330