



化学工业出版社 教学资源网
www.cipedu.com.cn
专业教学服务支持平台

材料化学处理 工艺与设备

CAILIAO HUAXUE CHULI
GONGYI YU SHEBEI

ISBN 978-7-122-12021-2



9 787122 120212 >

定价：29.00 元

高等学校教材

材料化学处理工艺与设备

赵麦群 王瑞红 葛利玲 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材共分 7 章。内容包括材料表面化学渗、材料表面化学镀、材料表面电镀、材料表面阳极氧化、材料表面微弧氧化、金属表面化学热处理、低维材料表面化学改性等方面的工艺和设备, 可通过本书了解材料表面处理过程的化学知识, 以及化学与材料结合的工程应用。

本教材可供材料化学专业、材料表面工程专业方向、材料科学与工程专业的本科教学用书, 也为从事材料表面处理相关的工程技术人员提供参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料化学处理工艺与设备/赵麦群, 王瑞红, 葛利玲编. —北京: 化学工业出版社, 2011. 8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-12021-2

I. 材… II. ①赵…②王…③葛… III. 金属表面处理: 化学处理-高等学校-教材 IV. TG174. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 154216 号

责任编辑: 杨 菁 彭喜英
责任校对: 周梦华

文字编辑: 孙凤英
装帧设计: 杨 北

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: 三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 351 千字 2011 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: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

材料表面化学处理是利用化学、电化学原理，对材料的表面进行处理，使材料强度、耐蚀性、装饰性、表面物理化学性质等得到有效提高和改变的工艺方法。有关材料表面改性研究一直受到重视，表面改性包括化学改性和物理改性，相关的教材也很多。但利用化学、电化学原理对材料表面改性的教材还鲜见报道，涉及实际工艺和设备的教材更少。材料化学专业是一个新型交叉专业，是材料科学与工程和化学的有机结合。国家教育部新专业目录虽然公布了材料化学本科专业，也明确了可授工学学士或理学学士，而缺少指导性方向，国内材料化学专业是千人千面。创办材料化学专业面临艰难的抉择，材料化学在工科院校，应以工为主，理工结合，学生授工学学士。工学要从培养目标、专业方向设置、指导性培养计划、课程内容及实践环节等方面有机地体现出来，并非是材料和化学的简单叠加。为了实现上述目标，材料化学专业设两个专业方向，其中之一就是材料表面化学工程方向，本教材就是配合该专业方向，经过多届本科生教学实践，充分考虑材料表面处理过程中所涉及的化学知识、技术和技能，同时兼顾工艺方法和设备选型使用，体现工学特点，这也是本教材的一个特点。本书内容包括材料表面化学渗、材料表面化学镀、材料表面电镀、材料表面阳极氧化、材料表面微弧氧化、金属表面化学热处理、低维材料表面化学改性等方面的工艺和设备，读者可通过本书了解材料表面处理过程的化学知识，以及化学与材料结合的工程应用。本教材可供材料化学专业、材料表面工程专业、材料科学与工程专业的本科教学用书，也为从事材料表面处理相关的工程技术人员提供参考。

本教材共分7章。第1、2、3、4、5章由王瑞红编写；第6章由葛利玲编写；第7章由赵麦群编写。教材的总体规划、编写提纲、统稿由赵麦群完成。在教材的筹备和编写过程中得到西安理工大学教材建设基金项目的支持，在此表示感谢。

由于编者水平有限，时间仓促，加之本书涉及大量工艺设备，尤其是设备方面的资料不够全面，错误和缺点恳请读者批评指正。

编者

2011年5月

目 录

第1章 单金属电镀工艺与设备	1	2.2 钢铁化学镀镍工艺	46
1.1 电镀概述	1	2.2.1 化学镀镍前准备	47
1.1.1 电镀的定义、应用及分类	1	2.2.2 化学镀镍前处理工艺	47
1.1.2 基本理论	2	2.2.3 钢铁化学镀镍工艺	48
1.1.3 均镀能力和深镀能力	6	2.3 化学镀镍组织及性能	51
1.1.4 电镀前表面预处理	7	2.3.1 化学镀镍的组织	51
1.1.5 电镀的发展	8	2.3.2 一般物理性能	52
1.1.6 赫尔槽试验	8	2.3.3 电、磁、热性能	54
1.2 电镀锌工艺	9	2.3.4 力学性能	56
1.2.1 概述	9	2.3.5 化学性能	57
1.2.2 几种典型的电镀锌工艺	10	2.3.6 工艺性能	58
1.2.3 镀锌后处理	13	2.4 铝合金化学镀镍工艺	58
1.3 电镀镍工艺	14	2.4.1 铝及铝合金化学镀镍的应用	59
1.3.1 概述	14	2.4.2 铝及铝合金化学镀镍工艺	59
1.3.2 电镀瓦特镍和高氯化物镍（无添 加剂）	14	2.4.3 铝及铝合金化学镀镍层的后 处理	63
1.3.3 电镀镍的添加剂	16	2.5 镁合金化学镀镍工艺	63
1.3.4 典型的镀镍工艺	16	2.5.1 镁合金化学镀镍的应用	64
1.4 电镀铬工艺	19	2.5.2 镁合金化学镀镍工艺	64
1.4.1 概述	19	2.6 非金属材料化学镀镍工艺	69
1.4.2 镀铬溶液分类	20	2.6.1 ABS塑料化学镀镍工艺	69
1.4.3 典型镀铬工艺	21	2.6.2 陶瓷化学镀镍工艺	72
1.5 电镀金	24	2.7 化学镀镍生产设备	73
1.5.1 概述	24	2.7.1 化学镀镍车间设计及自动控制 系统	73
1.5.2 电镀金的发展	25	2.7.2 化学镀镍设备	75
1.5.3 电镀金工艺	25	参考文献	76
1.6 电镀设备	26	第3章 材料阳极氧化处理工艺与设备 ...	77
1.6.1 电源	27	3.1 氧化处理概述	77
1.6.2 电镀槽	29	3.2 铝及铝合金阳极氧化处理	77
1.6.3 辅助设备	30	3.2.1 概述	77
1.6.4 电镀车间设计	33	3.2.2 阳极氧化膜的形成机理	80
1.6.5 电镀自动生产线	34	3.2.3 阳极氧化膜的组成和显微结构	82
参考文献	35	3.2.4 铝合金的阳极氧化性能	83
第2章 材料表面化学镀镍工艺与 设备	36	3.2.5 典型的阳极氧化工艺	83
2.1 概述	36	3.2.6 铝及铝合金阳极氧化膜着色	91
2.1.1 化学镀镍原理	37	3.2.7 阳极氧化膜的封闭	96
2.1.2 化学镀镍溶液	38	3.3 镁合金阳极氧化处理	100

3.3.1 阳极氧化	100	5.2.2 不锈钢着黑色工艺	139
3.3.2 着色与封闭	102	5.2.3 不锈钢发黑处理设备	140
3.4 钛合金阳极氧化处理	102	5.3 不锈钢着彩色	141
3.4.1 钛合金阳极氧化的用途	103	5.3.1 不锈钢着彩色的方法	141
3.4.2 钛合金阳极氧化工艺	103	5.3.2 不锈钢着色原理	142
3.5 阳极氧化处理设备	104	5.3.3 不锈钢着色膜生成原理	143
3.5.1 阳极氧化处理车间的建立 条件	104	5.3.4 因科(Inco)法着彩色	144
3.5.2 设备选择	104	5.4 不锈钢的化学与电化学腐蚀加工	147
3.5.3 处理槽设备	105	5.4.1 不锈钢的化学与电化学加 工的用途	147
3.5.4 加热、冷却设备	105	5.4.2 不锈钢的化学和电化学抛 光铣切	147
3.5.5 过滤循环系统	106	5.4.3 三氯化铁腐蚀加工	149
3.5.6 离子交换设备	106	5.4.4 不锈钢表面刻印花纹图案的 方法	149
3.5.7 电源设备	106	参考文献	151
3.6 微弧氧化	107	第6章 钢铁的化学热处理工艺与 设备	152
3.6.1 概述	107	6.1 化学热处理概论	152
3.6.2 微弧氧化膜的形成	108	6.1.1 化学热处理进行的依据 (条件)	152
3.6.3 工艺要点	109	6.1.2 化学热处理的过程	153
参考文献	110	6.1.3 化学热处理后的质量及效果	157
第4章 金属磷化与钝化处理工艺 与设备	111	6.1.4 影响化学热处理工件表面质 量的因素	157
4.1 磷化处理工艺	111	6.1.5 提高化学热处理速率和质量的 措施	157
4.1.1 磷化膜的用途	111	6.2 钢铁材料的渗碳与设备	158
4.1.2 磷化分类	111	6.2.1 渗碳目的及条件	158
4.1.3 磷化膜的结构和性质	113	6.2.2 渗碳化学原理及工艺	159
4.1.4 磷化膜的形成机理	116	6.2.3 碳势控制与碳势传感器	166
4.1.5 磷化处理工艺	116	6.2.4 渗碳设备	171
4.1.6 影响磷化的主要因素	120	6.2.5 碳在钢中的扩散和渗碳缓冷后的 组织特点	171
4.2 磷化处理设备	123	6.2.6 渗碳后的热处理、组织及性能	172
4.2.1 浸渍设备	124	6.2.7 渗碳件的质量检验及常见缺陷	173
4.2.2 喷淋设备	125	6.3 钢铁材料的渗氮工艺与设备	175
4.2.3 喷淋/半浸渍设备	127	6.3.1 渗氮的目的和条件	175
4.2.4 喷淋/泛流设备	127	6.3.2 渗氮原理	176
4.3 金属的化学钝化处理工艺	127	6.3.3 渗氮工艺及设备	177
4.3.1 铬酸盐钝化处理工艺	129	6.3.4 氮在渗氮钢中的扩散与渗氮缓冷 后的组织	178
4.3.2 无铬钝化	130	6.3.5 渗氮层的性能	179
参考文献	131	6.3.6 渗氮后的质量检验与常见缺陷	180
第5章 不锈钢表面处理工艺与装备	132	6.3.7 其他渗氮方法	180
5.1 不锈钢抛光	132		
5.1.1 机械抛光	133		
5.1.2 化学抛光	133		
5.1.3 电化学抛光	135		
5.1.4 电化学设备	138		
5.2 不锈钢着黑色	139		
5.2.1 概述	139		

6.4 钢铁材料的碳氮共渗工艺与设备	181
6.4.1 碳氮共渗的特点和分类	181
6.4.2 气体碳氮共渗的工艺及设备	182
6.4.3 碳氮共渗层热处理后的组织 和性能	183
6.4.4 碳氮共渗件的质量检验及常见 缺陷	184
6.5 钢铁材料的渗硼工艺与设备	184
6.5.1 渗硼的目的和条件	184
6.5.2 渗硼方法及特点	185
6.5.3 渗硼工艺及其控制	186
6.5.4 渗硼层的组织和性能	186
6.5.5 渗硼件的质量检验及常见 缺陷	187
6.6 钢铁材料的渗硅和渗金属简介	188
6.6.1 渗硅	188
6.6.2 渗铬	189
6.6.3 渗铝	189
6.6.4 渗钛、钒、铌、锰的方法及 性能	190

参考文献	190
------------	-----

第7章 低维材料的表面化学处理工艺与 设备

7.1 低维材料表面化学改性的意义	192
7.2 低维材料表面特性	193
7.3 木质纤维材料表面化学改性处理	195
7.3.1 木质纤维材料的应用背景	195
7.3.2 木质纤维材料化学处理原理	195
7.3.3 木质纤维材料化学处理工艺	197
7.3.4 木质纤维材料化学处理设备	199
7.4 无机粉末材料表面化学改性处理	201
7.4.1 无机粉末表面改性的作用	202
7.4.2 无机粉末常用表面改性剂	202
7.4.3 无机粉末的表面化学改性 原理	204
7.4.4 无机粉末表面化学改性 工艺	207
7.4.5 无机粉末表面改性设备	207
参考文献	214

第 1 章 单金属电镀工艺与设备

1.1 电镀概述

1.1.1 电镀的定义、应用及分类

电镀是用电化学原理在固体表面上电沉积一层金属或合金的工艺方法。被镀工件作为阴极，被镀金属作为阳极。当具有导电性的表面与电解质溶液接触时，在外电流的作用下就在阴极表面上沉积一层金属、合金或半导体等。

电镀是表面技术的重要组成部分，不仅可以提高产品质量和使产品美观、新颖以及耐用，同时还可以对一些有特殊要求的工业产品赋予特殊的性能，如提高耐蚀性、导电性、易焊性、润滑性、磁性、反光性、高硬度、高耐磨、耐高温等性质。因此，电镀技术广泛应用于各个工业部门，如机械、仪表、电器电子、轻工、航空航天、船舶以及国防工业等。

电镀可根据镀层的使用目的来分类，大致可分为防护性、装饰性及功能性镀层三类。

(1) 防护性镀层 防护性镀层的主要目的是防止金属的腐蚀，防护性电镀已成为电镀最主要的任务。近年来，随着工业的发展，环境污染不断加剧，材料的腐蚀问题越来越严重，材料的保护逐渐受到重视。据统计，世界上每年因腐蚀而报废的金属材料量大约为金属年产量的 1/3，即使因腐蚀报废的金属材料可以回收 2/3，每年还是有相当于年产量 10% 的金属损失掉。而且腐蚀损失的价值，不仅包含所损失的金属的量，还应包含制备材料时所消耗的能源，被腐蚀报废的材料的生产价值往往比材料本身价值高得多。更严重的是，由于一些关键部件的破坏而造成整机失灵，就有可能造成无法弥补的重大事故。尽管目前还不能完全解决以上存在的严重腐蚀问题，但作为防护腐蚀手段之一的电镀技术，无疑可以做出巨大贡献。

常用的电镀锌、电镀镉和电镀锡都属于此类镀层。黑色金属部件在一般大气条件下，常使用镀锌层来保护，而在海洋气候条件下常用镀镉层来保护。对于接触有机酸的黑色金属部件，则常用镀锡层来保护（如食品容器和罐头等），它不仅具有很强的防护能力，而且腐蚀产物无毒。而镉具有很高的毒性，从环境保护角度考虑，除少数特殊军用品外，现在已很少应用，大多用锌和锌合金镀层代替。

(2) 装饰性镀层 镀层在具备一定防护性的基础上，以装饰性为主要目的的镀层。装饰性镀层多半是由多镀层形成的组合镀层，这是由于很难找到单一的金属镀层能满足装饰性镀层的要求。通常首先在基体上镀一底层，然后再镀一表面层，有时还要镀中间层，例如，铜/镍/铬多层镀，也有采用多层镍和微孔铬的。

近几年来，电镀贵金属及其合金的应用逐渐增加，特别是在一些贵重装饰品和小五金商品中应用更广泛。

(3) 功能性镀层 为了满足工业生产和科学技术上的一些特殊要求，如特殊的物理、化学和机械等性能，常需要在部件表面上施镀一层金属、合金或转化膜。如耐磨和减摩镀层、抗高温氧化镀层、导电镀层、磁性镀层、焊接性镀层、可修复性镀层等功能性镀层。

1.1.2 基本理论

1.1.2.1 电沉积过程

电镀实际上是一种电化学过程，也是氧化还原过程。电镀时，将被镀工件作为阴极，被镀金属或者合金作为阳极，分别挂于铜或者黄铜的极杠上，并浸入含有镀层成分的电解液中，通入直流电，就可在阴极得到沉积层。如图 1-1 所示。

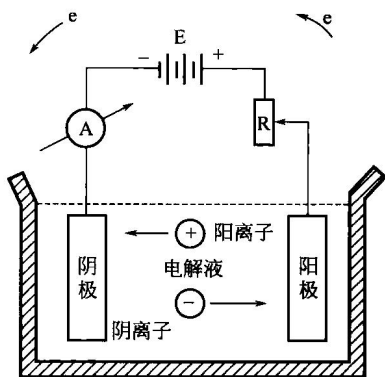


图 1-1 电沉积原理图

图中，E 为直流电源；R 为变阻器；A 为电流表。在接通直流电源时，主要发生如下的氧化还原反应。

在阴极上，金属离子 M^{n+} 得到电子还原为金属，还有氢离子得到电子还原为氢气的副反应发生，反应式如下：



在阳极上，金属阳极失去电子，生成金属离子；同时也可能有析出氧气的副反应。反应式如下：



金属电沉积得到的镀层金属为晶体，一般都具有特定的晶体结构，所以电沉积过程又叫电结晶过程，主要包括以下三个步骤。

(1) 传质过程 金属离子或金属络合离子通过扩散、对流、电迁移等步骤从电解液中不断输送至电极表面。

(2) 电化学过程 金属离子或金属络合离子脱水，并吸附在阴极表面上失去电子，还原成金属原子的过程。

(3) 结晶过程 金属原子在阴极上排列，形成一定形式的金属晶体。主要包括两步：细小晶核的形成和晶核长大为晶体。晶粒的大小由晶核的形成速度和晶核的长大速度所决定。如果晶核的形成速度大于长大速度，则生成的晶粒数目多，晶粒尺寸小；反之，晶粒尺寸就大。

1.1.2.2 阴极析出与极化

当金属浸在含有该金属盐的电解液中时，与它的离子之间的电荷交换达到平衡时所具有的电极电位（在没有电流通过时），叫做该金属的平衡电极电位，简称平衡电位。在平衡电位下，电极/溶液界面在无外电流作用下具有动态平衡的特征，该电极上氧化反应与还原反应等速率，且阴极电流 i_k 与阳极电流 i_a 在数值上相等，其值为交换电流密度 i_0 。外电流存在时，界面双电层的动态平衡被打破，电极电位自平衡位置发生偏移而产生极化，阴极电流与阳极电流不再相等。

对于阴极过程，外电流总是使电极电位向更负的方向偏移而产生阴极极化，结果阴极电流大于阳极电流，即 $i_k - i_a > 0$ ，有净电流存在。当净电流达到一定数值而使溶液中金属离子具备了足够的活化能去克服势垒时，就产生金属的阴极析出。金属在阴极上开始析出的电位称为析出电位，平衡电位与析出电位的差值就是析出过电位。

显然，金属的阴极析出与阴极极化密切相关。依据电沉积过程中所产生原因的不同，极化可分为浓差极化、电化学极化和电阻极化等类型。不同极化类型控制下的电沉积过程，将表现出不同的特征。

(1) 浓差极化控制的特征 由传质步骤缓慢引起的极化称为浓差极化。当离子迁移速率小于其在电极表面放电而消耗的速率时, 反应离子的表面浓度降低, 促使电极电位负移, 产生浓差极化。浓差极化所对应的过电位即为浓差过电位。实际电镀过程中迁移和对流对传质的贡献往往可以忽略不计, 即认为扩散是传质的主要方式, 则电沉积过程受扩散步骤控制下的过电位 η_k 与电流密度 i_k 的关系为:

$$\eta_k = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i_k}{i_d} \right) \quad (1-5)$$

式中 R ——气体常数;

T ——热力学温度;

n ——原子价;

F ——法拉第常数;

i_d ——极限电流。

极限电流 i_d 为反应离子表面浓度为零时的电流密度, 可由下式确定, 即

$$i_d = nFK \frac{c_0}{\delta} \quad (1-6)$$

式中 K ——扩散系数;

c_0 ——金属离子在溶液主体中的浓度;

δ ——扩散层有效厚度。

扩散控制的极化曲线如图 1-2, 其特征是存在极限电流 i_d , 在此极限值前, 提高阴极电流密度对过电位贡献不大; 但当电流密度 i_k 达到极限值 i_d 时, 过电位急剧增大, 此时对应的阴极表面金属离子浓度为零, 沉积层疏松、粗糙甚至呈海绵状。单金属电镀时应避免浓差极化, 提高极限电流密度。

(2) 电化学极化控制的特征 电化学极化是由于表面电化学反应步骤缓慢引起的。当离子放电消耗速率小于离子传质速率时, 界面浓度升高, 促使电位负移, 产生电化学极化。电化学极化所对应的过电位称为电化学过电位。电化学步骤控制下过电位与电流密度的关系为:

$$\eta_k = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{D_k}{i_0} \right) \quad (1-7)$$

式中 α ——阴极反应的传递系数。

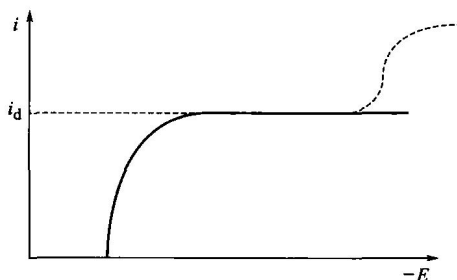


图 1-2 扩散控制的极化曲线

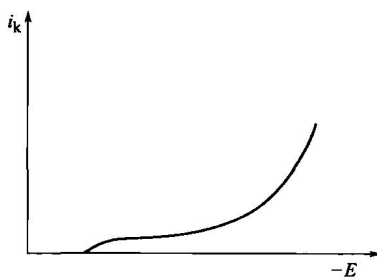


图 1-3 电化学控制的阴极极化曲线

电化学极化控制的阴极极化曲线如图 1-3 所示, 特征是在较低的电流密度下就能产生较大的过电位, 且随电流密度的提高而显著增长。由于大的过电位利于晶核的形成和结晶晶粒的细化, 故一般通过电化学极化途径来提高电镀过程中的过电位, 以获得细晶粒的镀层。

(3) 电阻极化 除了上述的极化的各组成部分之外, 要通过镀液的欧姆电阻而形成电流

流动, 还需要更大的过电压。这称为电阻极化或欧姆极化, 其值在阳极和阴极之间测定。如果电极表面被一层电阻与镀液不同的膜所覆盖, 则还会增大极化, 有时称作“准欧姆型”极化。

1.1.2.3 电结晶及其影响因素

电沉积的结晶过程是一个晶核形成与晶体长大的过程。根据成核理论, 晶核的形成概率 W 与过电位 η_k 有如下关系:

$$W = B \exp(-b/\eta_k^2) \quad (1-8)$$

式中, B , b 为常数。由上式可知: 结晶过电位越高, 晶核的形成概率越大, 以致晶核形成数目就越多, 晶核尺寸随之变小, 所得镀层组织结构就越细小致密。

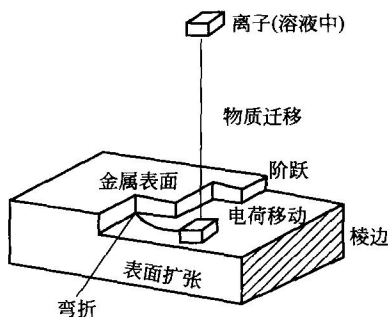


图 1-4 晶体生长模型

在近代电结晶理论中, 离子放电可在晶面上任何地点发生, 先是形成吸附离子 (adion), 然后在表面扩散, 直至生长点, 然后长入晶格。生长点一般为表面缺陷, 如图 1-4 所示的坎坷 (kink) 或边壁 (ledged), 通常为螺旋位错露头。这一晶体生长模型, 认为离子放电步骤与新相生成步骤间存在表面扩散步骤。如果离子放电速度大于表面扩散速度, 则将导致吸附原子的表面浓度升高, 结果, 电位负移而产生电结晶极化和电结晶过

电位。

(1) 电解液因素 电解液影响因素包括: 被镀金属的电化学特性、金属离子的存在形式与浓度、游离酸或游离络合剂及添加剂等。

① 金属特性 各种金属本身, 在电极还原时, 具有不同的电化学动力学特征, 具体表现在电极反应速率和交换电流密度彼此不同。常见金属按其交换电流密度的大小可粗略地分为四类, 如表 1-1 所示。交换电流密度越小, 电极反应速率越慢, 还原时表现出的电化学极化和过电位越大, 具有这种特征的金属从其简单盐溶液中也就能沉积出细晶层; 反之, 则电化学极化和过电位越小, 从其简单盐溶液中只能沉积出粗晶层。

表 1-1 按电化学极化及交换电流密度大小对金属分类

性质	第一类金属 (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+})	第二类金属 (Cu^{2+} , Zn^{2+})	第三类金属 (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})	第四类金属 (Cr^{2+})
超电压/V	$0 \sim n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-2}$	$n \times 10^{-1}$	—
交换电流密度/(A/cm ²)	$n \times 10^{-1} \sim n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-4} \sim n \times 10^{-5}$	$n \times 10^{-8} \sim n \times 10^{-9}$	$< n \times 10^{-9}$
粒子平均线长度/cm	$\geq 10^{-3}$	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	$\leq 10^{-5}$	—

② 离子存在形式与浓度 金属离子按其在溶液中的存在形式可分为简单金属离子和金属络离子两类, 相应的电解液可分为单盐和络盐两类。电镀常用电解液基本类型见表 1-2。

简单金属离子, 除交换电流小的体系 (Cr^{2+}) 外, 大多因其极化作用小, 故从其单盐溶液中往往只能得到结晶较粗的镀层。当金属离子以络离子存在时, 由于络离子在阴极表面还原需要较大的活化能, 造成了放电迟缓效应而促使电化学极化和提高过电位, 故从络盐溶液中沉积容易得到结晶细致的镀层。

形成金属络离子通常是靠溶液中添加络合剂, 其主要作用有以下几点。

a. 降低游离金属离子浓度, 使平衡电位负移 电位负移程度与金属络离子稳定性有关,

络离子越稳定,则平衡电位负移越显著。金属络离子稳定性由络合物不稳定常数 $K_{\text{不稳}}$ 表征,与稳定常数成倒数。对具有相同数目配位体的同类型络合物来说, $K_{\text{不稳}}$ 愈大,络合物愈易离解,即愈不稳定。

表 1-2 常用电解液基本类型

基本类型		主盐形态	镀种实例
单盐	硫酸盐	MSO_4	镀铜、镀锌、镀镉、镀钴等
	氯化物	MCl_2	镀铁、镀锌、镀镍
	氟硼酸盐	$\text{M}(\text{BF}_4)_2$	镀锌、镀镉、镀铜、镀铅、镀锡、镀钴等
	氟硅酸盐	MSiF_6	镀铅、镀锌等
络盐	氨合络盐	$[\text{M}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	镀锌、镀镉
	有机络盐	$[\text{ML}]^{n-}$	镀锌、镀镉、镀铜等
	焦磷酸盐	$[\text{MP}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{M}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	镀锌、镀镉、镀铜等
	碱性络盐	$[\text{M}(\text{OH})_n]^{(n-m)-}$, $[\text{MO}_n]^{(2n-m)-}$	镀锌、镀锡
	氰合络盐	$[\text{M}(\text{CN})_n]^{(n-m)-}$	镀锌、镀镉、镀铜、镀金、镀银、镀铅等

b. 提高阴极的电化学极化 按现代理论,金属络离子的界面反应历程,通常是先经过表面转化形成低配位数的表面络合物,如多核络离子或缔合离子,然后放电。放电前配体的变换和配位数的降低涉及能量变化,导致还原所需活化能的升高,因而表现出比简单金属离子更大的电化学极化。

金属的电子构型对络合物的影响较大。满 d 壳层的 d^{10} 类金属(如 Cd、Sn、Pb、Cu、Zn 和 Ag 等),一般只能形成活性络合物,可选用络合能力很强的络合剂。 d^6 , d^8 , d^{13} 等类金属(如 Fe、Co、Ni、Cr 等),与 $K_{\text{不稳}}$ 小的配体易形成惰性络合物而难以还原析出。

提高金属离子浓度,界面浓度与交换电流密度均相应增加,从而会降低电化学极化。故无论在单盐,还是在络盐溶液中,提高金属离子浓度,都具有减小形核率并伴随着镀层晶粒粗化的趋势。但浓度降低,导致浓差极化增强,极限电流也随之下降。

③ 导电盐(附加盐) 在电镀溶液中除了含主盐外,往往还要加入某些碱金属或碱土金属的盐类,这种附加盐的主要作用是提高电镀溶液的导电性能,有时还能提高阴极极化作用。例如以硫酸镍为主盐的镀镍溶液中加入硫酸钠和硫酸镁,既可提高导电性能,又能增大阴极极化作用(增大极化数值约 100mV),使镀镍层的结晶晶粒更为细致、紧密。

④ 游离络合剂 游离酸存在于单盐溶液中,并依其含量高低,可分为高酸度和低酸度两类镀液。在高酸度镀液中,游离酸能在一定程度上提高阴极极化,并防止主盐水解或氧化,提高镀液电导率。但游离酸浓度过高时,主盐溶解度下降,浓差极化趋势增强。低酸度镀液中,游离酸浓度过低,易引起主盐水解或发生沉淀;过高则导致大量析氢,电流效率下降。

游离络合剂具有增大阴极极化、促进结晶晶粒细化和保持镀液稳定的作用,并能降低阳极极化使其正常溶解。但过量的游离络合剂,将减低电流效率,使沉积速度下降。

⑤ 添加剂 有机表面活性剂对电沉积过程的动力学特征有较大影响。它可以在电极表面产生特性吸附,增大电化学反应阻力,使金属离子的还原反应受到阻滞而增大电化学过电位。或通过它在某些活性较高、生长速度较快的晶面上优先吸附,促使金属吸附原子沿表面作较长距离的扩散,从而增大结晶过电位。有时有机表面活性剂可在界面与络合物缔合,增大活化能而对电极过程起阻滞作用。这些行为对新晶核的形成是有利的。此外,有机表面活

性剂对镀件的整平性、光亮度、润湿性及镀层的内应力及脆性等都有较大影响。

在单盐镀液中加入一些无机添加剂,其作用一般是增大溶液电导率以改善分散能力,或是其缓冲作用,稳定 pH 值以避免电极表面碱化而形成氢氧化物或碱性盐析出。有时无机添加剂是为防止主盐水解,降低内应力或增加光亮度等目的而加入镀液的。一般无机添加剂对阳极极化的影响不很显著。

(2) 工艺因素

① 电流密度 电流密度对电结晶质量的影响存在上下限。在电流密度下限值以下,提高电流密度有利于晶体生长,导致结晶晶粒粗化。在下限值以上,随着电流密度的提高,阴极极化和过电位增大,有利于晶核形成,结晶细化。但当电流密度达到极限电流 i_d 时,出现疏松的海绵状镀层。

② 温度 镀液升温使放电离子活化,电化学极化降低,粗晶趋势增强。某些情况下镀液温度升高,稳定性下降,水解或氧化反应容易进行。但当其他条件有利时,升高镀液温度不仅能提高盐类的溶解度和溶液的导电性,还能增大离子扩散速度,降低浓差极化,从而提高使用电流与阴极电流效率。此外,温度升高对减少镀层含氢量和降低脆性也有利。

③ 搅拌 搅拌促使溶液对流,减薄界面扩散层厚度而使传质步骤得到加快,对降低浓差极化和提高极限电流有显著效果。

④ 电流波形

a. 换向电流 换向电流通过直流电流周期性换向,使镀件处于阴极与阳极的交替状态而呈间歇沉积,电流正反向时间比为重要可控参数。当镀件由阴极转变为阳极时,界面上已被消耗的金属离子得到适当的补充,浓差极化得到抑制,有利于极限电流的提高。另一方面,原先沉积上的劣质镀层与异常长大的晶粒受到阳极的刻蚀作用而去除,不仅有利于镀层的平整细化,而且去除物的溶解,一定程度上提高了表面有效浓度,对提高电化学极化有利。

但在有些条件下,镀件处于阳极状态可能引发镀层钝化,而造成镀层分层或结合力下降等缺陷。

b. 脉冲电流 脉冲电流通过单向周期电流被一系列开路所中断而呈间歇沉积状态。高频脉冲电流作用下的高频间歇阴极过程,由于电流或电压脉冲的张弛导致阴极电化学极化的增加和浓差极化的降低,对电结晶细化作用十分明显。

1.1.3 均镀能力和深镀能力

决定电镀层质量的一个重要标志是金属镀层的均匀性和完整性,这在很大程度上决定着镀层的保护性能。在电镀中常用均镀能力和深镀能力来分别评定金属镀层在零件上分布的均匀性和完整性。

电镀溶液的均镀能力是指电镀溶液所具有的使电镀层厚度在零件上均匀分布的能力(又叫分散能力)。镀层在零件上均匀分布能力越高,其均镀能力也越强。

电镀溶液的深镀能力是指电镀溶液所具有的在零件深凹处沉积出金属镀层的能力,又叫遮盖能力、覆盖能力、着落能力。它是指镀层在零件上分布的完整程度。深镀能力越强,镀得越深。深镀能力差,在零件深凹处就镀不上金属镀层。它与均镀能力是两种概念,不要混淆。

影响镀液均镀能力和深镀能力的因素主要有:电化学因素、几何因素及基体金属。

(1) 电化学因素 电化学因素包括阴极极化度、电镀溶液电导率、阴极电流效率等。在使用的阴极电流密度范围内,较大的阴极极化度,才具有较高的均镀能力和深镀能力。

一般来说,提高电导率,能提高深镀能力。当电镀溶液的阴极极化度较大时,提高电导率能显著地提高均镀能力和深镀能力。如果极化度极小甚至接近于零,那么增大电导率,对均镀能力不可能有多大改善,例如,镀铬时的极化度几乎等于零,所以即使镀铬溶液的导电性能很好,其均镀和深镀能力都很差。

阴极电流效率对均镀能力的影响取决于阴极电流效率随阴极电流密度的变化而变化的程度。阴极电流效率若随电流密度升高而降低时,降低电流效率可提高分散能力。

(2) 几何因素 几何因素主要是指镀槽的形状、阳极的形状、零件的形状以及零件与阳极的相互位置、距离等。关键是尖端放电、边缘效应、阴阳极的距离等,它主要影响电镀的电流分布。例如镀铬时往往要考虑如何装挂零件,用什么阳极及阳极的位置等,这都是为了改善电流的分布,提高分散能力。

(3) 基体金属 如果氢在基体金属上的过电位小于镀层金属上的过电位,那么在刚入槽电镀时,将有大量氢气放出,这样会影响镀层金属的均匀盖覆。另外,如果金属中含有氢过电位小的杂质(如铸铁中的碳杂质),在这些杂质上容易放出氢气,导致不容易镀覆均匀。为获得均匀连续镀层,常在最初通电时采用短时间的大电流密度进行“冲击”,使被镀金属表面很快地先镀上一层氢过电位大的镀层金属,然后按正常规定的电流密度电镀,基体金属的不良影响就可完全避免。

基体金属的表面状态对电流分布也有着重大影响。对于不洁净的电极表面(有氧化膜或油污),即使在最有利的电化学与几何条件下,金属的电沉积也是不均匀的,而且结合力会显著降低。

1.1.4 电镀前表面预处理

电镀前的基体表面状态和清洁程度是保证镀层质量的先决条件。金属零部件电镀前的表面处理工艺,主要有以下几个方面。

- (1) 粗糙表面整平 包括磨光、滚光和喷砂、抛光(机械抛光、化学抛光和电化学抛光)。
- (2) 脱脂 包括有机溶剂脱脂、化学脱脂和电化学脱脂。
- (3) 浸蚀 包括强浸蚀、电化学浸蚀和弱浸蚀。

由于金属部件的材料种类繁多,其表面状态也不尽相同,而且对镀层质量的要求也不一样,所以要根据基体的特性、表面状态及对镀层的质量要求,有针对性地选择适宜的镀前处理工艺。

下面是几种基本镀前工艺方法。

1.1.4.1 磨光和机械抛光

磨光是通过装在磨光机上的弹性磨轮来完成的。磨轮的工作面上用胶黏附磨料,磨料的细小颗粒像很多切削刀刃,当磨轮高速旋转时,被加工的部件轻轻地压向磨轮工作面,使金属部件表面的凸起处受到切削,使表面变得平坦、光滑。磨光适用于一切金属材料,其效果主要取决于磨料的特性、磨轮的刚性和磨轮的旋转速度。通常使用的磨料包括人造刚玉(即90%~95%氧化铝)和金刚砂(碳化硅)以及石英砂和氧化铬等。磨轮多为弹性轮,一般使用皮革、毛毡、棉布、呢绒线、各种纤维织品及高强度纸等材料,用压制法、胶合法或缝合法制作而成,并具有一定的弹性。

机械抛光是利用装在抛光机上的抛光轮来实现的,抛光机和磨光机相似,只是抛光时使用抛光轮,并且转速更高些。抛光时在抛光轮的工作面上周期性地涂抹抛光膏,同时,将加工部件的表面用力压向抛光轮的工作面,借助抛光轮的纤维和抛光膏的作用,使零件获得镜面效果。

1.1.4.2 滚光和光饰

滚光是将部件和磨料放在滚筒机中进行滚磨,以除去部件表面的毛刺、粗糙和锈蚀产物,并使表面光洁的加工过程。滚光时除了加入磨料外,还经常加入一些化学试剂,如酸和碱等。因此,滚光实质是金属部件、磨料以及化学试剂的共同作用,将毛刺和锈蚀等除去的过程。它也可以代替磨光和抛光。

1.1.4.3 喷砂和喷丸

喷砂是利用压缩空气将砂子喷射到工件表面上,利用高速砂粒的动能,除去部件表面的氧化皮、锈蚀或其他污物。喷丸与喷砂相似,只是用钢丸和玻璃丸代替喷砂的磨料。喷丸能使部件表面产生压应力,而且没有含硅的粉尘污染。

1.1.4.4 脱脂

金属部件在加工过程中,不可避免地要黏附矿物油、植物油和动物油等三类油污。可采用有机溶剂脱脂、化学脱脂和电化学脱脂,以及以上方法联合使用,来除去油脂。

1.1.4.5 浸蚀

将金属部件浸入到酸、酸性盐和缓蚀剂等溶液中,以除去金属表面的氧化膜、氧化皮和锈蚀产物的过程称为浸蚀或酸洗。根据浸蚀的方法不同,可分为化学浸蚀和电化学浸蚀。依靠浸蚀液的化学作用将金属表面的锈和氧化物除去的方法,称为化学浸蚀;若将被浸蚀部件浸入到浸蚀液中,并通以直流电的浸蚀方法,则称为电化学浸蚀。

1.1.4.6 化学抛光和电化学抛光

在适当的溶液中,用化学的方法对金属部件进行抛光的过程称为化学抛光。电化学抛光又称电解抛光,它是将金属部件置于一定组成的溶液中进行阳极处理,以获得光亮表面的过程。

1.1.5 电镀的发展

最早公布的电镀文献是1800年意大利的布鲁纳特利(Brugnatelli)教授提出的镀银工艺,在1805年他又提出了镀金工艺。而电镀工艺开始应用于工业生产是在1840年英国的埃尔金顿(Elkington)申请了氰化物镀银的第一个专利后,镀银的电解液一直沿用至今。19世纪40年代开始电镀合金。

我国电镀工业的发展是新中国成立以后,在大型汽车、拖拉机、船舶厂、机车车辆、无线电子工业、飞机、仪表厂、导弹和卫星等制造厂都设有电镀车间,并且还新建了很多专业电镀厂。与此同时还成立很多专业的研究所和设计室,在高等学校和专科学校开设了相应的专业。从20世纪70年代开始无氰电镀的研究工作。在新工艺与设备的研究方面,出现了双极性电镀、换向电镀、脉冲电镀等;高耐蚀性的双层Ni、三层Ni、NiFe合金减摩镀层亦用于生产;刷镀、真空镀、离子镀也取得了可喜的成果。

1.1.6 赫尔槽试验

霍尔槽 Hull Cell, 又称赫尔槽或哈氏槽,一定尺寸比例的梯形槽,用它进行电镀试验,可观察不同电流密度下镀层的质量,并研究多种因素对电镀的影响。

霍尔槽试验只需要少量镀液,经过短时间试验便能得到在较宽的电流密度范围内镀液的电镀效果。由于该试验对镀液组成及操作条件作用敏感,因此,常用来确定镀液各组分的浓度以及pH值,确定获得良好镀层的电流密度范围,同时也常用于镀液的故障分析。因此,霍尔槽已成为电镀研究、电镀工艺控制不可缺少的工具。

1.1.6.1 形状及试验装置

赫尔槽形状、结构和内部尺寸如图1-5所示,其中括号内尺寸为1000mL的赫尔槽的尺

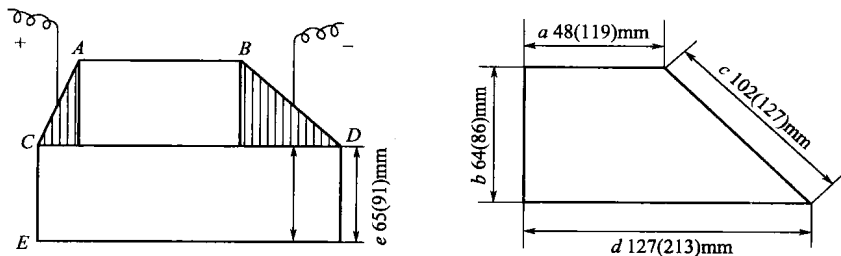


图 1-5 赫尔槽形状及尺寸

寸。赫尔槽常用有机玻璃或硬聚氯乙烯等绝缘材料制成，底面呈梯形，阴、阳极分别置于不平行的两边，容量有 1000mL、267mL 两种。人们常在 267mL 试验槽中加入 250mL 镀液，便于将添加物折算成每升含有多少克。

赫尔槽试验电路与一般的电镀电路相同，电源根据试验对电压波形要求选择。串联在试验回路中的可变电阻及电流表用以调节试验电流，并联的电压表用以指示试验的槽电压。

1.1.6.2 阴极上的电流分布

赫尔槽的阴极板与阳极板互不平行，阴极的离阳极较近的一端称近端；另一端离阳极远，称远端。由于电流从阳极流到阴极的近端和远端的路径不同，不同路径槽液的电阻也不同，因此阴极上的电流密度从远端到近端逐渐增大，250mL 的赫尔槽近端的电流密度是远端的 50 倍。因而一次试验便能观察到相当宽范围的电流密度下所获得的镀层。

1.1.6.3 赫尔槽的试验方法

(1) 样液 试验用样液要有代表性。取样前，镀液必须充分搅拌，并从镀槽的不同部位采取，混合后取用。赫尔槽试验使用不溶性阳极时，镀液试验 1~2 次就要更新；使用可溶性阳极时，每取一次槽液可使用 6~8 次。做杂质或添加剂的影响试验时，槽液使用次数应少些。

(2) 试验条件 槽液温度应与生产时相同，时间一般为 5~10min，光亮镀液应采用空气或机械搅拌，电流常取 1~2A，镀铬用 5~10A。

(3) 确定电流密度范围。

(4) 绘图记录 记录样板情况应同时记录镀液成分、操作条件，记录可缩减为 1cm 高的矩形，或仅取样板中间一条记录。镀层状况可用符号表示，当符号还不能充分说明问题时，可配合适当的文字。此外，当样板需作为资料，可在试片干燥后涂上清漆。保存样板的照片也常常能起到同样的效果。

1.2 电镀锌工艺

1.2.1 概述

锌是一种两性金属，易溶于酸，也溶于碱。镀锌层的外观呈青白色。当锌在干燥的空气中时，几乎不发生变化。而在潮湿的空气中，能与氧气和二氧化碳作用，生成碱式碳酸锌 $[\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2]$ ，这种化合物具有一定的防护作用。锌与含硫化合物反应生成硫化锌，且容易受氯离子的浸蚀，所以在海水中是不稳定的。

锌的标准电极电位是 -0.76V，对钢铁基体来说，镀锌层属于阳极性镀层，因此，镀锌层对钢铁基体具有电化学保护作用。而且镀锌层经过钝化处理后，更能显著地提高其防护性和装饰性。随着镀锌工业的发展，高性能镀锌光亮剂的应用，镀锌层已从单纯防护为目的，进入防护兼装饰性的应用。目前，镀锌已经是电镀中用量最大的一个镀种，它占电镀比重的

60%以上。

1.2.2 几种典型的电镀锌工艺

电镀锌溶液主要有氰化物镀锌、碱性锌酸盐镀锌、铵盐镀锌、氯化物镀锌、硫酸盐镀锌等。20 世纪 70 年代以前,国内外使用的主要是氰化物镀锌溶液。到了 20 世纪 90 年代,由于环境保护意识的增强以及无氰镀锌工艺的改进,使无氰镀锌有了快速发展。而氰化物镀锌也向低氰方向发展,甚至使用超低氰工艺。下面主要介绍一下氰化物镀锌、碱性锌酸盐镀锌、氯化物镀锌三种镀锌工艺。

1.2.2.1 氰化物镀锌

氰化物镀锌得到的镀层结晶细致,光泽性好。镀液具有较好的分散能力和覆盖能力,与基体结合力好,耐蚀性高,镀液比较稳定,使用工艺范围宽,对设备腐蚀性小等,故长期以来得到广泛应用。但主要缺点是氰化物为剧毒物质,严重污染环境。必须具有良好的通风措施和污水处理设备。另外,氰化物镀液的电流效率较低,且随使用的电流密度升高,其电流效率迅速降低。

根据镀液中氰化物含量的多少,可分为高氰镀锌、中氰镀锌和低氰镀锌。目前随着人们环保意识增强,已经认识到氰化物毒性和危害,高氰镀锌工艺已很少使用,微氰的应用也较少,一般多采用中氰和低氰,尤其以低氰工艺使用得最为普遍。

(1) 氰化镀锌工艺 表 1-3 是氰化物镀锌液的组成及工艺条件。

表 1-3 氰化物镀锌溶液的组成及工艺条件

组成及工艺条件	高氰镀锌		中氰镀锌		低氰镀锌	
氧化锌(ZnO)/(g/L)	40~50	35~45	10~25	18~22	9~10	14
氰化钠(NaCN)/(g/L)	90~100	80~90	15~45	35~40	10~13	5
氢氧化钠(NaOH)/(g/L)	80~90	70~90	90~110	85~90	80~90	110~120
硫化钠(Na ₂ S)/(g/L)	0.5~1.0	0.5~5	1~2	0.1~0.3		
明胶/(g/L)	0.5~1.0			6~8		
洋茉莉醛/(g/L)	0.2~0.4					
甘油(C ₃ H ₈ O ₃)/(g/L)		3~5				
95 # A/(mL/L)			4~6			
HT 光亮剂/(mL/L)					0.5~1	
CKZ-840/(mL/L)						5~6
92 #/(mL/L)				5~7		
温度/℃	10~40	10~35	10~45	室温	15~32	15~45
阴极电流密度/(A/dm ²)	1~2.5	1~3	1~3	2~4	1~4	2~6

注:95 # A 是上海永生助剂厂的产品,高、低氰工艺通用。分 A、B 两种,初配时用 A 剂,平时用 B 剂;HT 光亮剂由浙江黄岩荧光化学厂生产;CKZ-840 由河南开封电镀化工厂生产,高、中、低氰工艺都可应用,并可用于碱性锌酸盐镀锌工艺;92 # 由武汉风帆电镀技术公司生产。

下面分别简单介绍一下上述镀液中各主要成分的作用。

氧化锌是锌离子的主要来源,在配制镀液时也可用氰化锌。若氧化锌含量较高,可允许较大的电流密度,电流效率也高,沉积速度快,但镀液覆盖能力较低,镀层结晶较粗;若含量低,则反之。在能满足镀件质量的前提下,氧化锌含量尽可能高些。另外,氧化锌的含量还与游离氰化钠、氢氧化钠的含量和温度要相适应。

氰化钠在镀液中主要起络合、导电和活化电极的作用。氢氧化钠也是锌的络合剂,其络合离子也是相当得稳定,这也是获得良好镀层的重要条件。另外,氢氧化钠还是一种很好的导电介质,对改善镀液的导电性和覆盖能力很有好处,它也是锌阳极的去极化剂,可有效地