

电镀原理与工艺

DIAN DU YUAN LI
YU GONG YI

TQ153

Q51

(2)

电镀原理 与工艺

覃奇贤 郭鹤桐 刘淑兰 张宏祥 编著

天津科学技术出版社

第二版序

本书的第一版名为《电镀工艺学》，是1985年出版的。当时根据社会的需要，基本上满足了广大电镀工作者对电镀理论及有关知识的迫切要求。近年来，电镀工艺的发展十分迅速，电镀所涉及的领域也越来越广泛，用以制备各种特殊功能镀层的新工艺不断涌现并且日益完善。如今，电镀作为一门应用科学在国民经济中占有重要的地位，电镀不再是仅以解决零部件的装饰及防护、节省贵金属为主要目的的加工工艺，它已成为材料科学中制备各种特殊功能表层材料的重要手段之一。《电镀工艺学》中介绍的几个典型镀种，都是在电镀工业生产中占有十分重要地位的，但其生产工艺近些年又有了不少新的发展。因此，为了及时而恰当地反映电镀领域的这些新变化和新内容，对它进行了彻底的修订，并改名为《电镀原理与工艺》。

本书较全面地反映了当前电镀生产中的最新工艺，着重介绍了那些先进的、成熟的及低毒的镀液组成及工艺，而不再突出无氰电镀工艺。本次修订，对第一版全书各章都审慎地进行了修改，每一章几乎全部或者大部分都是重新编写的。其中，电化学基础和电解液的分散能力两章的分析论述力求简练、严谨，并增加了电沉积金属层的结构组织及电解液的微观分散能力等新内容。进入80年代以后，各种特殊功能的新型复合镀层的制备工艺发展十分迅速，并且取得了许多可喜的成果，因此，本版将复合电镀专列一章介绍。化学镀、金属材料表面的转化膜以及调制电流电镀等与电镀相关的技术，应用也日益广泛，而这些内容在同类书籍中又较为少见，因此，本书将这些内容分章专门叙述。此外，还将作者近年来部分科研成果融入书中，并努力澄清一些容易引起误解的概念。总之，我们努力使本书内容系统充实、理论阐述明了深刻、工艺过程

分析详细,叙述具体。

本次修订,兼顾了知识的系统性和重点介绍新发展的工艺技术两方面,在内容和章节安排上比第一版都有所扩充。全书共分十七章,由覃奇贤主编。第三、四、五、六、七章由覃奇贤编写;第一、二、十、十一章由郭鹤桐编写;第十二、十四、十五、十六、十七章由张宏祥编写;第八、九、十三章由刘淑兰编写。

书中不妥之处,恳望读者提出宝贵意见。

覃奇贤

1993年1月于天津大学

D1143.06

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 电镀在国民经济中的意义	(1)
§ 1.2 我国电镀工业的发展概况	(3)
§ 1.3 电镀层的分类	(6)
§ 1.4 电镀工艺实践及对镀层的要求	(10)
第二章 电化学基础	(13)
§ 2.1 电流通过镀槽引起的化学反应	(13)
§ 2.2 电极过程的速度	(18)
§ 2.3 电化学极化	(25)
§ 2.4 浓度极化	(30)
§ 2.5 金属电沉积	(35)
§ 2.6 电沉积金属层的结构组织	(41)
§ 2.7 金属的阳极钝化与自溶解	(45)
第三章 电解液的分散能力	(51)
§ 3.1 概述	(51)
§ 3.2 阴极表面上电流的分布	(52)
§ 3.3 金属在阴极上的分布	(56)
§ 3.4 电镀溶液的分散能力	(57)
§ 3.5 电镀溶液的覆盖能力	(64)
§ 3.6 电镀溶液的微观分散能力	(68)
§ 3.7 霍尔槽试验及其应用	(74)
第四章 电镀前金属基体的表面准备	(80)
§ 4.1 概述	(80)
§ 4.2 粗糙表面的整平	(81)
§ 4.3 除油	(86)

§ 4.4 浸蚀	(92)
第五章 电镀锌	(100)
§ 5.1 概述	(100)
§ 5.2 氰化物镀锌	(102)
§ 5.3 锌酸盐镀锌	(107)
§ 5.4 氯化钾镀锌	(111)
§ 5.5 锌镀层的镀后处理	(118)
§ 5.6 不合格锌镀层的退除	(128)
第六章 电镀铜	(129)
§ 6.1 概述	(129)
§ 6.2 硫酸盐镀铜	(133)
§ 6.3 氰化物镀铜	(138)
§ 6.4 焦磷酸盐镀铜	(144)
§ 6.5 不合格铜镀层的退除	(148)
第七章 电镀锌	(150)
§ 7.1 概述	(150)
§ 7.2 电镀暗镍	(154)
§ 7.3 电镀光亮镍	(159)
§ 7.4 电镀多层镍	(163)
§ 7.5 电镀黑镍	(167)
§ 7.6 镀镍电解液的净化及维护	(169)
§ 7.7 不合格镍镀层的退除	(172)
第八章 电镀锌	(175)
§ 8.1 概述	(175)
§ 8.2 电镀锌的电极过程	(178)
§ 8.3 镀锌的电解液组成及操作条件分析	(183)
§ 8.4 镀锌电解液中的杂质及其去除	(187)
§ 8.5 微裂纹铬镀层和微孔铬镀层	(189)
§ 8.6 松孔铬镀层及黑铬镀层	(193)

§ 8.7	镀铬工艺的新发展	(198)
§ 8.8	不合格铬镀层的退除	(203)
第九章	电镀贵金属	(206)
§ 9.1	概述	(206)
§ 9.2	电镀银	(207)
§ 9.3	电镀金	(220)
§ 9.4	电镀其它贵金属	(224)
第十章	电镀合金	(232)
§ 10.1	概述	(232)
§ 10.2	电沉积合金的基本条件	(234)
§ 10.3	镀合金中的阳极	(241)
§ 10.4	电镀铜锡合金	(243)
§ 10.5	电镀铜锌合金	(251)
§ 10.6	电镀其它合金	(254)
第十一章	复合电镀	(261)
§ 11.1	概述	(261)
§ 11.2	复合电镀工艺	(264)
§ 11.3	复合电沉积机理	(268)
§ 11.4	功能复合镀层	(274)
第十二章	调制电流电镀	(282)
§ 12.1	概述	(282)
§ 12.2	脉冲电镀的基本概念	(284)
§ 12.3	脉冲电镀过程中金属的电结晶	(286)
§ 12.4	双电层的影响	(288)
§ 12.5	脉冲电镀中的传质	(290)
§ 12.6	脉冲电镀的电流分布	(294)
§ 12.7	脉冲电镀的应用	(297)
§ 12.8	其它调制电流电镀	(301)
第十三章	化学镀	(304)

§ 13.1	概述	(304)
§ 13.2	化学镀铜	(306)
§ 13.3	化学镀镍基合金	(311)
§ 13.4	化学镀贵金属	(322)
第十四章	非金属材料电镀	(328)
§ 14.1	概述	(328)
§ 14.2	塑料制品镀前的表面准备	(329)
§ 14.3	陶瓷及玻璃的镀前处理	(341)
§ 14.4	其它非金属材料的镀前处理	(344)
第十五章	铝、镁及其合金的阳极氧化与电镀	(345)
§ 15.1	铝及其合金的阳极氧化	(345)
§ 15.2	铝及其合金的阳极氧化工艺	(351)
§ 15.3	阳极氧化膜的着色与封闭	(362)
§ 15.4	铝及其合金上的电镀	(369)
§ 15.5	镁合金的阳极氧化	(375)
§ 15.6	镁合金上的电镀	(377)
第十六章	金属材料表面的转化膜	(381)
§ 16.1	概述	(381)
§ 16.2	磷化处理	(382)
§ 16.3	钢铁的氧化	(390)
§ 16.4	铝及其合金的化学氧化	(394)
§ 16.5	镁合金的化学氧化	(395)
§ 16.6	铜及其合金的化学氧化和钝化	(397)
§ 16.7	不锈钢的化学氧化	(400)
第十七章	金属的电解抛光	(404)
§ 17.1	概述	(404)
§ 17.2	电解抛光的机理	(405)
§ 17.3	电解抛光的电解液及工艺规范	(408)
§ 17.4	钢的电解抛光	(410)

§ 17.5 铝及其合金的电解抛光	(412)
§ 17.6 其它金属的电解抛光	(413)

第一章 绪 论

§ 1.1 电镀在国民经济中的意义

以电化学方法使金属离子还原为金属的过程,称为金属电沉积。如果在电沉积过程中,能在金属和非金属制品与零件表面上,形成符合要求的平滑致密的金属覆盖层,则为电镀。这类表面加工工艺的实质,就是给各种制品与零件穿上一层金属的“外衣”,这层金属“外衣”叫做电镀层。这时,镀层的性能在很大程度上取代了原来基体的性质。

随着科学技术与生产的发展,电镀工业所涉及的领域越来越宽,人们对镀层的要求也越来越高。目前,金属镀层的应用已遍及国民经济的各个生产和研究部门,例如机器制造、电子、精密仪器、化工、轻工、交通运输、兵器、航空、航天、原子能等等,在国民经济中有重大意义。根据需要,概括起来,进行电镀的主要目的有三:

(1)提高金属制品与零件的耐腐蚀能力,赋予制品与零件表面装饰性的外观;

(2)使制品与零件表面具有某种特殊的功能,例如提高硬度、耐磨性、导电性、磁性、高温抗氧化性,减小接触面的滑动摩擦,增强金属表面的反光能力,便于钎焊,防止射线的破坏和防止热处理时渗碳和渗氮等等。

(3)提供新型材料,以满足当前科技发展的需要,例如制备具有高强度的各种金属基复合结构材料、金刚石钻磨工具、铸造用的模具等。

为防止金属制品及零件的腐蚀所需要的电镀层数量很大。例如,一辆载重汽车上的零部件,受镀面积达 10m^2 左右,绝大部分

都是用来防止外露的金属结构及紧固件的腐蚀。防止金属腐蚀的任务十分艰巨,据目前粗略估计,全世界钢铁产量的三分之一就是因为腐蚀而变为废料。如果其中的三分之二可以回收冶炼的话,那也有九分之一是无法使用的。尽管电镀并不能完全解决这个严重问题,但是作为抗腐蚀手段之一的电镀工艺,无疑可以做出可观的贡献。我们知道,腐蚀的后果,并不仅限于材料的浪费,更严重的是由于一些关键部件或结构的破坏,造成整机失灵而带来的大量加工费用的损失(加工费往往比机体本身的材料费用高很多倍),并且有可能造成无法弥补的重大事故(如飞机的航行事故、战时通讯设备失灵等等)。目前人们对以防护制品和零件免遭腐蚀为目的的镀层,常常又提出了一定的装饰要求。例如自行车、缝纫机、钟表、照相机等所使用的镀层,都具有防护与装饰的双重目的。此外,一些专以装饰为目的的镀层例如仿金镀层,也必须具有一定的防护性能,否则它们的装饰作用就不可能持久。所以说,镀层的装饰性与防护性是分不开的。

具有特殊功能的各种镀层,早已广泛地用于生产,解决了各式各样的问题。按理说,耐大气腐蚀也是镀层的一种功能。但考虑到它所涉及的范围非常广泛,是任何一种存在于空气中的物体都会碰到的问题,它的普遍性远远大于特殊性。所以,耐大气腐蚀的镀层不属于功能镀层。随着科学技术的发展,许多新的交叉学科不断涌现,对材料的性能提出了很多特殊的新要求。在很多情况下,往往只要有一个符合性能要求的表面层,就可以解决科学技术中的迫切需要。选用适当的电镀层,常常能够很好地完成这个任务。因此,功能镀层的重要性越来越突出。使用电镀层代替整体材料,也是一个节约贵重金属的好途径。例如需要高硬度材料时,在普通碳钢表面镀一层硬度高的铬,即可在很多应用场合取代硬质合金钢。这就是说,在当前,电镀不但是为防护与装饰目的服务的重要手段,而且已逐步发展成为制备表面功能材料的有效方法。

在金属材料中加入具有高强度的第二相,可使结构材料大大

地得到增强。通过电沉积制备这种复合结构材料,通常都是采用另一种特殊形式的电镀技术——电铸。例如,用石墨纤维丝与镍共沉积,经电铸成一定厚度的薄层后,将它从基体上剥下,再将很多层这样的薄层粘合在一起,形成所需形状和厚度的复合材料。与其它制备金属基复合结构材料的方法相比,电铸法的工艺设备简单,操作比较容易控制,而且不需要高温、高压、高真空等繁难技术。所以,以电铸法制备新型材料有着广阔的前途,在当前新技术的发展与应用中有重大的意义。

在全世界科学技术与生产飞速前进的过程中,对各种功能材料和结构材料的需求与日俱增。作为制备各种类型材料的一种手段,电镀技术越来越受到人们的重视。目前电镀生产所承担的任务,已经由原来的以对某些零部件的表面加工服务为主,进一步发展到有能力独立完成一定产品的制备,使电镀技术的发展进入了一个新的阶段。

在我国现代化建设过程中,既要大力发展生产,又要励行节约。因此,电镀工业在提高镀层质量的同时,还必须努力研究,在满足一定要求的前提下,使用薄的金属镀层来代替厚镀层,使工艺过程中的能耗尽可能地降低,设法减轻对环境的污染和降低污水处理的费用等等。总之,只要充分发挥电镀工业的特点和长处,经过大量的科学实践,就一定能在我国的经济发展中做出更大的贡献。

§ 1.2 我国电镀工业的发展概况

旧中国的电镀工业,可以说是一个“空白”。在上海、天津等少数几个沿海城市仅有的几个小电镀作坊,也大多是外国资本家控制。而且技术保密、生产落后、工人劳动条件恶劣,只能为一些日用小商品的生产服务。

新中国成立后,机器制造业迅速发展起来,大型的汽车和拖拉机制造厂、自行车和缝纫机厂、飞机及仪器工厂等的产品产量和质

量大幅度地提高。一些老企业也得到了改造,获得新生。在所有的新建和改建的机器制造企业中,都有电镀车间投入生产,为电镀工业在我国的发展提供了物质基础。

随着国家的改革开放,最近十几年我国的电镀工业得到很大的发展。首先,根据生产中提出的各式各样的要求,镀层的品种不断扩大。在一般生产中可用作镀层的单金属,不过二十来种。但是,考虑到研究过和使用过的合金镀层例如 Zn-Ni、Zn-Fe、Sn-Co、Ni-Fe 等合金,可使镀种增加到数百种。如果再把不溶于水的固体微粒与金属共沉积而形成的复合镀层计算进去,则可镀的品种,将进一步剧增。这是因为固体微粒的品种很多,而基质金属的种类也很多,排列组合后,数字可以大得惊人。

其次,随着技术革新的进展,需要在其上镀覆金属层的基体材料品种越来越多。由通常的钢铁和铜等基体材料上的电镀,逐步发展到在轻金属(铝、镁及其合金)及锌基合金压铸件上的电镀;而且由金属件的电镀发展到非金属件电镀,除了常见的塑料件电镀外,还可将金属层镀在玻璃、陶瓷、石膏等器件上。与此同时,逐步对基体材料的质量和表面状态,给予了足够的重视,以保证镀层的质量。

此外,在广大电镀科技工作者的努力下,电镀工艺方面的变化也非常大。向镀液中加入具有光亮、润湿、整平、导电、缓冲等作用的各种添加剂,可对改善镀液性能和镀层质量产生重要的影响。特别是通过光亮剂的作用,可在镀槽中直接获得光亮镀层(光亮镍、光亮铜等),革掉了抛光工序,不仅能提高产品质量,而且可节约贵重金属材料、棉布、动力及劳力,并能改善工人的劳动条件,提高劳动生产率,有利于实现生产自动化。为了解决环境污染问题,近年向镀液无毒和低毒化方面的发展中,取得了相当大的成绩,一些新的工艺配方已投入使用。对高速电镀与脉冲电镀新工艺的开发,也取得了可喜的成果。

在高速流动的电解液中,缩小两极间距离,有可能使金属的沉

积速度几十倍甚至成百倍地提高,这就是高速电镀。高速电镀对于特殊的镀件(例如金属线材),有着突出的优越性。有时在镀液流速并非特别高的条件下电镀,虽然够不上高速电镀,但也足以使电镀速度提高好几倍,同样有很大的实际意义。

脉冲电镀是使用能产生电流脉冲的电源,在一定频率的脉冲电流下进行的电镀。与一般的直流电镀相比,这种工艺可使镀层质量大大提高。例如,可降低镀层的孔隙率,提高镀层与基体材料的结合力,改善镀层在基体表面上的分布状况,增强镀层的耐磨性和其它物理机械性能等等。当前脉冲电镀主要用于贵金属(特别是镀金)。通过这种措施,可以改善镀层性能,降低镀层厚度,达到节约贵重金属材料的目的。除脉冲电镀外,还对脉冲阳极氧化和脉冲电抛光进行了研究。

最近一个时期,电镀生产设备方面的革新速度相当快,已由简单的手工操作迅速地发展到机械化,并形成了各式各样的生产自动线。当前还在从事对一些工艺参数进行微机控制的研究。电镀中使用的直流电源也在不断地更新换代。另外一些辅助性设备,如过滤机、清洗机、干燥机等也都有不少的发展和变化。

通常所说的电镀,都是在水溶液中进行的。但是,为了使那些在水溶液中不可能电沉积的较活泼金属(如铝、镁、铍等)形成镀层,也在探索着非水电解质中电镀的途径。例如,由 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-二乙醚}$ 电解质中可以电镀铝。有时为了提高电流效率和获得较厚的镀层,对于某些能自水溶液中沉积的金属,也可考虑采用非水电解质电镀。

总之,尽管电镀工业已经发展了 160 多年,但它仍然生气勃勃,有关金属电沉积的新事物不断出现。对于这样一门既成熟而又年轻的科学,广大电镀科技工作者理应大有作为。

§ 1.3 电镀层的分类

电镀层的分类方法可以是多种多样的。首先,可以按照镀层的使用目的来分类。如前所述,可粗略地将它们分为防护—装饰镀层与功能镀层两大类。

既能防护制品及零件免遭腐蚀,又能赋予制品及零件以某种经久不变的光泽外观的镀层,在生产与生活中的使用量很大,是防护-装饰镀层的典型代表。它们多半都是由多层镀层形成的组合镀层,即首先在基体上镀“底”层,然后再镀“表”层,有时甚至还有“中间层”。这是因为很难找到一个单一的金属镀层,能同时满足防护与装饰的双重要求。某些镀层虽然防腐能力强,但它在使用条件下不能长久保持光泽,而且往往质软,易磨损;另一些镀层虽然防腐能力较差,但它能赋予制品外表以悦目的光泽,且不易磨损,在使用条件下这种光泽外观可经久不变。因此,人们在长期生产实践中,发现并利用了它们彼此的长处,对其进行一定的搭配使用,弥补了它们彼此的不足,从而得到既耐蚀又光泽耐磨的多层防护-装饰镀层。例如我们常见的小汽车、自行车、钟表等产品的外露部件的光泽镀层,均属此类。目前国内多半采用 Cu/Ni/Cr 组合镀层,也有采用多层镍和微孔铬层的。

在这类镀层中,以防护钢铁材料免遭大气腐蚀为主要目的的镀锌层,应用最广。在海洋性气候条件下,可选用镍镀层。考虑到镉对环境污染的严重性,最近多采用锌基合金镀层代替镉镀层。另外还有一些镀层的使用目的,侧重于它们的装饰性,例如电镀 Cu-Sn-Zn 三元合金作为仿金镀层,以荧光颜料微粒与镍共沉积形成荧光复合镀层等。

功能镀层是利用镀层的各种物理、机械、化学性能来满足各类场合的需要,根据镀层所具有的性能,又可将它们主要地分为以下几类。

一、耐磨和减摩镀层

耐磨镀层主要是借提高制品及零件表面硬度以增加其抗磨损能力,在工业上多采用镀硬铬,如镀一些大型直轴和曲轴的轴颈、印花辊的辊面、发动机的汽缸和活塞环、冲压模具的内腔等。减摩镀层多用于滑动接触面。在这些接触面上,电镀能起固态润滑剂作用的韧性金属(减摩合金),就可以减少滑动摩擦。这种镀层多用在轴瓦或轴套上,可镀锡、Sn-Pb 合金、Sn-Pb-Sb 三元合金等。

二、高温抗氧化镀层

不少技术部门需使用高熔点的金属材料制造特殊用途的零件,但这些材料有可能在高温下氧化(高温腐蚀),而使零件损坏。为解决此问题,可在零件表面镀高温抗氧化镀层。例如,转子发动机内腔需用铬镀层防护,喷气发动机转子叶片也可采用铬合金镀层。在特殊情况下,甚至可采用 Pt-Rh 合金镀层作为高温抗氧化层。

三、导电性镀层

在电子工业中需大量使用提高表面导电性能的镀层。在一般情况下可以镀铜或镀银。在要求导电性能好的同时,还需要耐磨时,则应镀以 Ag-Sb、Ag-Ni、Au-Co 合金等。银与 La_2O_3 等微粒形成的复合镀层具有较强的抗电蚀能力,可用它取代整体纯银制备电触头,用于开关、继电装置。另外在高频波导生产中,大都采用镜面光泽的镀银层。

四、磁性镀层

在录音机及电子计算机等设备中的录音带、磁环线、磁鼓等储存系统部件,均需使用磁性材料。目前多采用以电镀法形成的磁性镀层来满足这方面的要求。镀层在电镀工艺参数改变时,其磁性能

参数也可以调整。常用的电沉积磁性合金有 Ni-Fe、Co-Ni、Co-Ni-P 等。

五、热加工用的镀层

为了改善机械零件的表面物理性能,常常要进行热处理。但是,如果器件的某些部位,在热处理时不允许改变它原来的性能,就需要把这个部位局部地保护起来。例如,防止局部渗碳需镀以铜,防止局部渗氮则应镀锡。

六、恢复尺寸用的镀层

一些重要的机器设备的零部件,例如各种轴、齿轮、花键等,在使用过程中出现磨损,或在机加工过程中磨削过度,均可用电镀法予以修复,使其重新发挥作用。可用作恢复尺寸的镀层金属有铜、铁、铬等。

七、可焊性镀层

有些电子元件组装时,需要进行钎焊。为了改善它们的焊接性能,需镀以锡、铜、银或 Sn-Pb 合金等。

八、其它功能镀层

在生产实践中应用的其它功能镀层还有很多。例如,为了增强钢丝和橡胶热压时的粘合性,可在钢丝上镀以黄铜(Cu-Zn 合金);为了抵抗硫酸和铬酸的腐蚀,可以镀铅;为了增加反光能力,可以镀铬、银、高锡青铜;为了消光或吸收光能转变为热,可镀黑铬、黑镍等。

严格说来,上一节中提到的用作结构材料的电铸层,应当是上述两种类型镀层以外的第三种类型。不过它具有一定的特殊性,而且应用范围也远不如前两类镀层广泛,故在讨论电镀层分类时,也可不提及它。