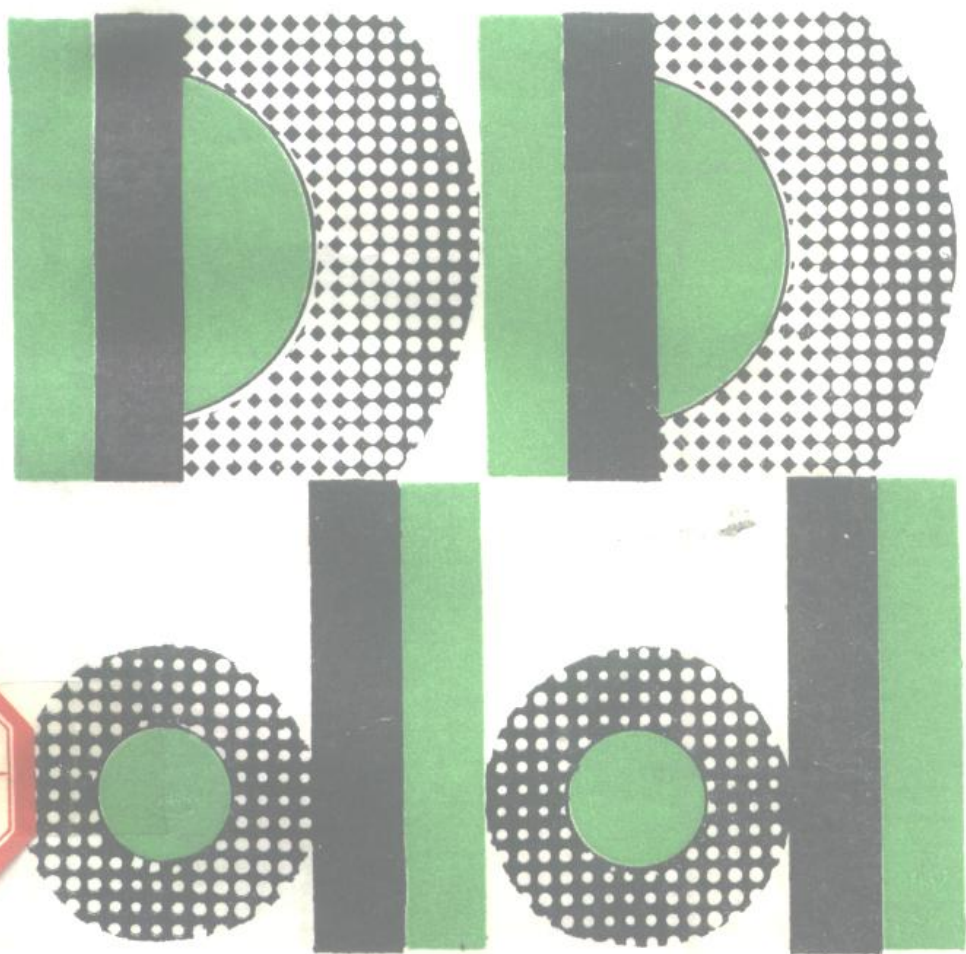


现代防护装饰性电镀

胡信国 李桂芝 编著



哈尔滨工业大学出版社

TQ153

362689

H67

现代防护装饰性电镀

胡信国 李桂芝 编著

哈尔滨工业大学出版社

DW44/3304

内 容 简 介

本文较详细地论述了金属电沉积的原理、防护装饰性电镀的组合体系和相关的电镀工艺。全书共分八章，其中包括金属电沉积原理、防护装饰性电镀的组合体系、电镀的基体材料与镀前表面处理、电镀铜、电镀镍、电镀铬、电镀合金和代镀镀层及金属的着色，对其工艺及工艺原理均有较详细叙述。

本书可作为大专院校电化学、金属腐蚀与防护专业师生的参考书，也可供从事表面处理的工程技术人员、工艺员和技术工人骨干的自学或技术培训的主要参考教材和工作指南。

现代防护装饰性电镀

胡信圃 李桂芝 编著

哈尔滨工业大学出版社出版
新华书店首都发行所发行
哈尔滨建工学院附属印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张12.5 插页1 字数256 000

1989年3月第1版 1989年3月 第1次印刷

印数 1—3000

ISBN 7-5603-0123-1/TQ·3 定价2.25元

前 言

在现代工业中,包括机械、电子、航空、航天、仪器仪表、轻工等,许多零部件均需经表面处理,其目的不仅要防腐蚀,而且要达到装饰外观的要求。因此,防护装饰性电镀在现代工业中占有重要的地位,电镀质量的好坏直接影响整机的可靠性、外观质量和使用寿命。

传统的防护装饰性电镀工艺主要是采用简单的铜/镍/铬体系,其防腐能力较差,不适应现代工业的需要。近20多年来,防护装饰性电镀技术有了重要突破和发展,主要向着镀层减薄而防腐性能成倍提高的方向发展。先后出现了双层镍、三层镍、镍封、微孔铬、微裂纹铬等新技术,在美国、日本、西德等发达国家获得广泛的应用。随着时代的进展,装饰外观的要求和观念也发生了变化,要求色泽多样化、防眩性、柔和、舒适、高雅、不易污染等。出现了锻纹镍、仿金镀层、金属和不锈钢的着色等新技术。由于国际上镍资源的缺乏,我国代镍镀层的研究又重新提到日程上来。

近年来,国内外关于防护装饰性电镀的研究比较活跃,发表了大量的论文与专利,但是比较系统地介绍防护装饰性电镀的专著甚少,随着我国电镀厂点的增加,防护装饰性电镀的应用也更加广泛,电镀技术队伍新人倍增,为了适应电镀生产的普及和发展,为了使广大工程技术人员了解现代防护装饰性电镀技术的迅速发展,并在我国电镀工业中逐渐应用,赶上发达国家表面处理的先进水平,我们总结了长期从事表面处理的教学和科研经验,收集了国内外考察中获得的

大量最新资料，编著了《现代防护装饰性电镀》一书。

本书比较系统而概要地叙述了近代金属电沉积的理论，介绍了各种镀层组合体系及其与抗腐蚀性能的关系，根据基体材料的不同，选择合理的镀前处理工艺，从理论和工艺上较完整地叙述了电镀铜、镍、铬、合金及代镍镀层、仿金镀层。介绍了金属的新的装饰性技术——金属及金属镀层的着色。本书数据充分，图表丰富，在附录中列举了国际和发达国家防护装饰性电镀的标准，评价腐蚀试验等级的标准图样等，可供随时查阅。

本书在编写过程中，得到了国内同行专家的帮助，日本川崎元雄、林忠夫、仓知三夫、峰岸知也等知名教授提供了宝贵的资料和帮助，参阅了国内有关论著，全书经沈宁一高级工程师审阅，在此向他们表示衷心的感谢，由于作者水平有限，错误在所难免，恳请读者提出宝贵意见。

作 者

1988.7

目 录

序言	(1)
第一章 金属电沉积原理	(3)
1.1 电镀溶液的组成	(4)
1.2 金属电沉积过程	(8)
1.3 电极反应机理	(15)
1.4 金属的电结晶	(26)
1.5 电流分布与分散能力	(36)
1.6 整平作用或微观分散能力	(40)
1.7 赫尔槽的原理、应用及进展	(50)
第二章 防护装饰性镀层的组合体系	(69)
2.1 概述	(69)
2.2 镀层的腐蚀状态	(70)
2.3 防护装饰性镀层组合体系	(80)
2.4 铜-镍-铬体系	(82)
2.5 镍封-微孔铬体系	(89)
第三章 电镀的基体材料与镀前表面处理	(91)
3.1 概述	(91)
3.2 常用电镀基体材料及其性质	(93)
3.3 机械磨光与抛光	(99)
3.4 滚光	(103)
3.5 化学抛光与电化学抛光	(107)
3.6 除油与洗净	(116)
3.7 酸洗(浸蚀)	(122)

3.8 预处理工艺流程	(128)
第四章 电铸铜	(130)
4.1 概述	(130)
4.2 氰化物镀铜	(131)
4.3 焦磷酸盐镀铜	(137)
4.4 柠檬酸-酒石酸盐镀铜 (一步法无氰镀铜)	(154)
4.5 酸性硫酸盐镀铜	(161)
第五章 电镀镍	(176)
5.1 概述	(176)
5.2 无光泽镀镍 (暗镍)	(180)
5.3 光亮镀镍	(195)
5.4 高耐蚀性镀镍	(211)
5.5 其他类型镀镍	(227)
5.6 不良镍镀层的退除	(235)
第六章 电镀铬	(239)
6.1 概述	(239)
6.2 电镀铬原理	(243)
6.3 影响镀铬层质量的主要因素	(250)
6.4 电镀铬工艺	(260)
第七章 电镀合金和代镍镀层	(268)
7.1 概述	(268)
7.2 合金电沉积理论	(270)
7.3 合金电镀的阳极	(287)
7.4 电镀铜锡合金	(289)
7.5 电镀铜锌合金	(304)
7.6 电镀仿金色镀层 (仿金电镀)	(311)

7.7	电镀镍铁合金	(317)
第八章	金属的着色	(333)
8.1	概述	(333)
8.2	钢和铁的着色	(334)
8.3	不锈钢的着色	(336)
8.4	铜和铜合金的着色	(343)
8.5	常见故障和解决办法	(349)
8.6	不良着色膜层的退除方法	(350)
附录1.	金属电沉积的有关常数表	(351)
附录2.	各种电镀液的电镀时间与厚度的关系	(353)
附录3.	国际标准	(354)
1.	铁基体上电镀铜+镍+铬	(354)
2.	铜及铜合金基体上电镀镍+铬	(360)
3.	锌合金基体上电镀铜+镍+铬	(362)
4.	塑料上镀铜+镍+铬	(366)
5.	镀镍	(366)
6.	钢铁基体上电镀锌	(367)
7.	镀金	(369)
8.	镀银	(369)
9.	镀铬	(370)
10.	镀锡	(370)
附录4.	腐蚀评级与面积率的关系	(371)
附录5.	腐蚀评级标准图	(371)
	主要参考文献	(388)

序 言

电镀是用电化学方法在金属或非金属表面沉积上金属薄层的过程。电镀又称为金属电沉积或金属电结晶过程。电镀与电铸的区别在于电铸是电沉积金属厚镀层，其厚度可达1毫米以上，而电镀层的厚度一般在0.1毫米以下。

电镀的目的是改变材料表面的性能，如改善外观防腐性能、装饰性能、耐磨性能、导电性能、光学性能，等等。根据电镀目的不同，目前，在国内外电镀主要分为四大类：

1. 防护装饰性电镀（如装饰性镀铬）；
2. 防护性电镀（如镀锌）；
3. 装饰性电镀（如贵金属电镀）；
4. 工业用电镀（如功能性电镀）。

本书主要叙述防护装饰性电镀的原理与工艺。装饰性兼有防护性的电镀，在电镀工业中占有主要地位，约占全部电镀生产量的50%以上。在第二次世界大战以后，随着汽车工业、家用电器工业、以及音响设备、自行车、缝纫机等工业迅速发展，防护装饰性电镀也随之迅速发展起来，防护装饰性电镀新工艺新技术也有了很大发展。

光亮电镀是重要的技术进步之一。光亮电镀比起普通的无光泽电镀来，具有显著的优点：光亮电镀有较高的硬度和较好的耐磨性；直接从电镀槽中镀取光亮镀层，可以省略机械抛光的繁重体力劳动；消除尘埃的污染；避免镀件的棱角边缘处被抛露底的缺陷；还可以节约大量有色金属，采用光亮电镀可以减少加工工序，尤其是在镀层需要抛光的情况

下。光亮电镀通常采用较高的电流密度，从而使电镀过程得到了强化，提高了生产效率。

目前，在工业发达的国家中，几乎大部分的各种金属、塑料件的防护-装饰性镀层都采用直接从镀槽中获得光亮镀层的方法。省略了镀前和镀后的磨光、抛光。

双层镍和三层镍的出现，也是防护装饰性电镀的重要进展，它打破了常规的铜-镍-铬装饰性电镀传统体系。1950年以前的Cu/Ni/Cr镀层是单纯靠提高镀层厚度来提高防护性能的。镀层对钢铁基体是阴极性镀层，只是机械的覆盖保护作用。1950年，国外首先开发了双层镍工艺，它把电化学原理应用到镀层组合上，改变了中间镍层对基体的相对电极电位差，而成为阳极性镀层，不仅有机械保护作用，还具有电化学保护作用，镀层厚度降低了，而镀层的抗腐蚀能力却提高了。三层镍的防腐性能更优于双层镍。

1960年以后，Cu-Ni-Cr镀层的发展又有了新的进展，由于开发了微间断铬工艺，使Ni-Cr镀层的防腐蚀性能得到了进一步提高。微间断铬工艺，包括微裂纹铬和微孔铬(M·C·Cr和M·P·Cr)。微裂纹铬是在高应力镍上镀铬而获得的。微孔铬是在镍封层(镍-二氧化硅复合镀层)上镀铬获得的。微裂纹铬和微孔铬都是应用腐蚀电流被分散的原理，因而提高了镀层的防腐性能。该工艺在国内外应用都较广泛。

防护装饰性电镀的自动化程度也有了很大的发展，近年来，光亮电镀工艺的应用促进了自动化电镀生产。目前我国的防护装饰性电镀，在工艺和机械化、自动化程度上都与国外先进国家有一定的差距。随着技术引进和国内研究工作的进展，将会逐渐缩短差距。

第一章 金属电沉积原理

金属电沉积理论主要研究在电场的作用下，金属从电解质中以晶体的形式结晶出来的过程，又称电结晶(electro-crystallization)。电镀过程就是金属电沉积(电结晶)过程。电解质包括：水溶液、非水溶液、熔融盐。

从水溶液和非水溶液中电镀称为湿法电镀；从熔融盐中电镀称为熔融盐电镀。本章主要叙述金属从电解质水溶液中电沉积的原理，非水溶液电镀和熔融盐电镀目前尚处于研究阶段，未获得工业化应用。

对金属电沉积理论的研究与其它电化学过程相比有它的特殊性。首先，金属是在运动和变化着的电极表面上沉积，而这种运动和变化的速度又由所控制的电极电位决定。其次，金属的电沉积是在固态金属电极表面上发生的，在固态金属表面上，金属离子的放电过程与结晶过程很难加以区别，因此，也就难以了解各自的动力学规律。为了解决这个矛盾，理论研究者往往采用液态滴汞电极，其电极表面可以不断更新，维持电极表面状态不变。许多金属和汞形成汞齐，因而认为结晶步骤可以忽略不计，从而消除了结晶步骤对离子放电过程的影响。

近代电化学测量技术的发展，微电子技术、电子计算机以及非电化学方法的应用，对金属电沉积理论的研究起了促进作用，其中比较公认的有：交流阻抗法、旋转圆盘电极暂态法和线性电位扫描法以及ESCA(XPS)、EPMA、X光衍射法等，促进了对金属电沉积的微观研究，使电沉积过程

的理论研究有了新的进展。博通 (Burton) 和博克里斯 (Bokris) 等人奠定了近代电沉积理论的基础。

电镀、电提取、电解精炼、电铸均属于电解沉积金属的过程。但电镀与其它电沉积过程不同的特征是，要求电沉积的金属与基体结合牢固，沉积物结构致密，厚度均匀。为获得电镀工业所要求的金属沉积物，研究和讨论金属电沉积过程的规律是必要的。

1.1 电镀溶液的组成

现在工业上应用的电镀溶液大多数是电解质水溶液，特

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	Li	Be	B	C	N	O	F			He
2	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			Ar
3	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
5	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
6	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U				

○—只能从非水溶液中电沉积的金属；

⊙—能从水溶液中和非水溶液中电沉积的金属；

□—能从水溶液中电沉积的金属。

图1.1 元素周期表(可能电沉积的金属)

殊情况下采用有机溶剂溶液或熔融盐。几乎所有金属均可以从熔融盐中电沉积出来，但不是所有的金属均可以从水溶液和非水溶液中电沉积。因为，水溶液中总存在着氢离子，所以，水溶液中的金属离子能否电解沉积析出，就要根据金属的平衡电极电位与氢平衡电极电位的相对关系以及氢析出

过电位数值，来判断金属析出的可能性与沉积速度。图1.1表示从水溶液中可能电沉积的金属种类。

从图1.1可以看出，在70多种金属中，大约有30多种金属可以从水溶液中电沉积。周期表中靠左边的金属元素(Li、Na、K、Be、Mg、Ca等)难以从水溶液中电沉积析出，因为，这些金属的电极电位都比氢的电极电位负得多。即使在阴极析出，也立即与水发生激烈的化学反应，因此，它们只能从非水溶液或熔融盐中电沉积析出。

电镀工业中，不仅要求金属离子能从水溶液中电沉积析出，还要求沉积物与基体有良好的结合力，镀层光滑致密，因而必须考虑电镀溶液的合理组成。

电镀的金属种类很多，其溶液组成类型也就更多了。但为了达到电镀的目的，电镀溶液一般应具有下列组成：

1. 被沉积金属的盐类，有时称为主盐；
2. 被沉积金属的络合剂；
3. 提高镀液导电性能的导电盐或局外电解质；
4. 溶液的稳定剂，以防止金属盐的水解；
5. 溶液的缓冲剂，以稳定溶液的pH值；
6. 改善沉积金属物理性能的组分；
7. 帮助阳极溶解的组分；
8. 改善溶液或沉积金属其它性能的添加剂。

这并不意味着所有的电镀液都含有这八种成分。因为，有些组分并不只起一种作用，而往往起两种或几种作用，在某些情况下，不是所有这八种作用都是必须的。例如，在瓦特(Watts)镀镍溶液中，只用简单的镍盐，并不需要 Ni^{++} 的络合剂，加入强络合剂则镍就不能从水溶液中沉积出来；加入 NaCl ，即提高了镀镍溶液的导电性能，又是阳极溶解的

促进剂，具有双重作用。

那么，为什么电镀溶液需要具备有这些作用的组分呢？这个问题将在以后的内容中逐步地回答，这里，只作简要的叙述。

1. 很显然，要电镀金属镀层，溶液中必须含有提供被镀金属离子的来源。

2. 电镀并不总是需要络合物溶液，一些金属可以从简单盐溶液中电沉积，然而，在大多数情况下，可以发现，从络合物溶液中获得的镀层往往比从简单盐溶液中获得的镀层优异。

3. 任何一种离子型溶液都是导体，但是，许多金属的盐类导电性能比较差，这些离子的迁移数比较低，为了降低电镀时槽电压，提高电镀时的电流密度，往往要加入导电盐。

4. 大多数金属盐都容易发生水解，因为大多数金属氢氧化物是不溶性的，即



生成金属氢氧化物沉淀，使溶液中的金属离子大大减少，会发现电镀过程电流开不大，镀层容易烧焦。

在某些碱性镀液中，如果没有CO₂的吸收剂存在，溶液就会吸收空气中的CO₂而形成金属化合物沉淀。例如，氰化物溶液，金属氰化络合物就易被空气中CO₂所破坏，形成大量的碳酸盐沉淀或结晶物。

5. 许多电镀溶液是强酸或强碱，对这些强酸或强碱性溶液，pH控制是次要的，或者不必控制。而对于“中性”溶液或弱酸性或弱碱性溶液，pH大约在3—9之间，严格控制pH值是非常重要的。为此，溶液应具有较好的缓冲性能，以便使pH值在电镀过程中稳定。

6. 当直流电通过含被沉积金属离子的溶液时, 金属状在阴极上沉积出来, 但沉积物往往不是树枝状的就是瘤状的, 既疏松结合力又不好。因此, 必须加入添加剂来控制镀层的结构和物理机械性能。添加剂加入量很少, 但效果却十分显著, 如在光亮酸性硫酸铜电镀液中, 过量的 Cl^- 是有害的, 但是, 少量的 Cl^- 是获得光亮铜镀层所必需的。在碱性锌酸盐镀锌溶液中, 如果没有环氧氯丙烷与胺类的缩合物之类的添加剂, 沉积物就是海绵状的。

7. 电镀中大部分采用可溶性阳极, 少数采用不溶性阳极。可溶性阳极在电镀过程中不断溶解, 维持溶液中金属离子浓度相对稳定。但是, 某些金属阳极在电镀过程中容易发生“钝化”而不能正常溶解, 相当于惰性电极的作用, 溶液就会不稳定, 金属离子浓度也将不断降低。为此, 必须加入特殊的离子以破坏阳极钝化, 促使阳极正常溶解。如镀镍溶液中必须加入 Cl^- , 防止镍阳极钝化。

8. 某些镀液要求有特殊的添加剂, 以达到某种特殊的目的。添加剂的种类繁多, 按添加剂的作用可分为:

- (1) 光亮剂 光亮剂可以获得光亮镀层。
- (2) 整平剂 整平剂可以改善微观分散能力, 使镀件整平。
- (3) 润滑剂 润滑剂可以降低表面张力, 减少镀层针孔。
- (4) 应力消除剂 应用应力消除剂以降低镀层的内应力。
- (5) 镀层硬化剂 镀层硬化剂可以提高镀层的硬度。
- (6) 掩蔽剂 掩蔽剂可以消除微量杂质的影响。
- (7) 辅助添加剂 辅助添加剂可与其它添加剂起协同

作用，必须正确选择和合理使用。

1.2 金属电沉积过程

当直流电通过两个电极和两极间的含金属离子的电解液时，阴极上即发生金属的沉积析出。如图1.2所示。在硫酸铜溶液中插入两个铜板，并与直流电源相连接，当施加一定电压时，两极就发生电化学反应。溶液内部的铜离子 Cu^{2+} 向阴极表面移动、扩散，在阴极上获得二个电子而还原为金属铜，沉积在阴极表面。

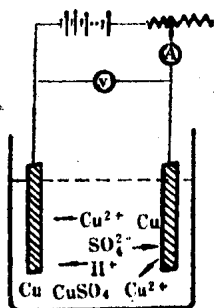
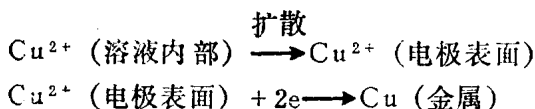
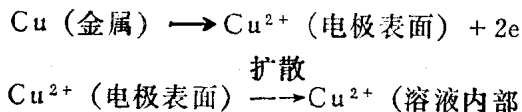


图1.2 电镀的电化学反应

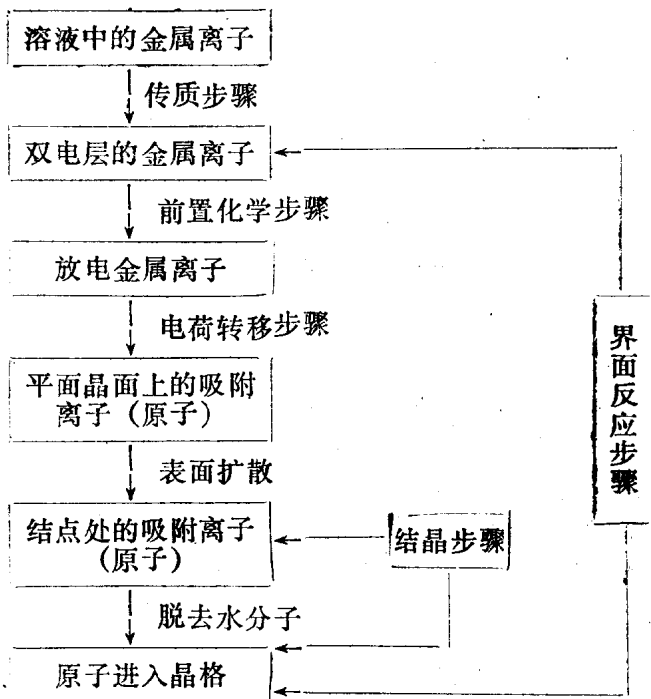


同样，在阳极发生氧化反应，阳极的金属铜失去二个电子氧化为铜离子 (Cu^{2+})，阳极表面的铜离子向溶液内部扩散。



事实上，金属电沉积过程并不象上述电化学反应式所表

达的那么简单，它是由一系列步骤所组成的。



金属电沉积的反应历程有不同的理论。有人认为是金属离子直接在晶体的扭结点放电，也有人认为平面上放电的金属原子经过碰撞形成新相——二度晶核。如图1.3所示。

在上述一系列反应中，主要由下列步骤组成：

1. 传质步骤

液相中的反应粒子(金属水化离子或金属络合离子等)向阴极表面传递的步骤。传质步骤有三种不同方式，即电迁移、扩散及对流。对流是外界强制流动造成的，这里不予讨论。