

电镀技术在电子工业中的应用

韩 寿 山 编著

國防工業出版社

编 者 的 话

随着科学技术和工业水平的不断发展，对电镀工艺的要求越来越高。特别是电子工业对电镀工艺更有许多特殊要求。例如：对于采用电解沉积和化学沉积方法制造的有些元、部件的特殊镀层（如作为电子计算机外存贮器的磁盘、磁鼓所需的镍钴和镍钴磷合金等镀层，作为电子装置的接插件所需的金、银、铑、铼、钯等镀层），其要求就是非常严格的。为了适应科学技术的形势发展，编写了此书，以供从事电镀技术的有关工人、工程技术人员和大专院校师生参考。

全书共分十五章。本书重点介绍磁性合金、铝及其合金、银及其合金、金及其合金的电镀。其次，介绍了钢铁制品镀锌及其黑色和草绿色的钝化工艺，钢铁及其合金、某些有色金属（如铝、铜、银等）及其合金的抛光工艺。此外，还介绍了铑和钼的电镀、三价铬的电镀、钢带的电镀、金刚砂的电镀，以及各种电解液的分析方法。书中介绍了大量的电镀和化学镀等表面处理溶液配方，可供读者在实践中参考。

在编写该书的过程中，得到了有关部门和单位的领导和同志们的大力支持。在此，谨致谢忱。

由于水平有限，编写时间仓促，书中难免有缺点和错误。希望读者批评指正。

目 录

第一章 基础知识	1
1.1 化学基础知识	1
1.2 电镀基础知识	7
1.3 化学镀基础知识	18
1.4 磁性材料基础知识	22
1.5 磁层性能的检验和电镀时间的计算	26
第二章 镍钴和镍钴磷磁性合金电镀	28
2.1 磁记录介质	28
2.2 磁鼓、磁盘基体的表面处理	29
2.3 对磁盘和磁鼓表面电镀镍钴合金	35
2.4 氨基磺酸镍钴合金电解液	47
2.5 镍钴磷合金电解液	48
2.6 化学镀镍钴和镍钴磷合金	50
2.7 磁性薄膜的保护层电镀	51
2.8 用中间镀层提高磁性合金镀层的性能	53
第三章 镍铁磁性合金电镀	56
3.1 高铁磁性薄膜的电镀	56
3.2 高镍磁性薄膜的电镀	60
3.3 采用硫酸盐电解液电镀铁镍合金磁性薄膜	62
第四章 银及其合金的电镀	64
4.1 氰化物镀银电解液	64
4.2 非氰化物镀银电解液	66
4.3 银合金的电镀	75
第五章 金及其合金的电镀	83
5.1 氰化镀金	83
5.2 酸性镀金	88
5.3 金合金的电镀	95
5.4 化学镀金	104
第六章 铑的电镀	109
6.1 概况	109
6.2 镀铑电解液	109
第七章 非氰化物镀铜	113
7.1 采用焦磷酸盐电解液镀铜	113
7.2 采用乙二醇电解液镀铜	116
7.3 采用光泽性硫酸电解液镀铜	119
第八章 镀锌及其钝化处理	125
8.1 概况	125

8.2	酸性硫酸盐电解液	126
8.3	采用氨络合物电解液镀锌	127
8.4	采用铵盐柠檬酸盐电解液镀锌	129
8.5	采用焦磷酸盐电解液镀锌	131
8.6	中性光亮镀锌电解液	134
8.7	碱性光亮镀锌电解液	135
8.8	锌镀层的钝化处理	136
8.9	锌镀层的黑色和草绿色钝化处理	139
8.10	低浓度铬酸彩虹色钝化处理	144
第九章	非氰化物镀镉及其钝化处理	146
9.1	氨三乙酸氯化铵镀镉	146
9.2	硫酸镀镉	149
9.3	其它非氰化物镀镉	150
9.4	镉镀层的钝化处理	151
第十章	金属的化学抛光和电解抛光	152
10.1	概述	152
10.2	铝及其合金的化学抛光	153
10.3	铝及其合金的电解抛光	157
10.4	铜及其合金的化学抛光和电解抛光	158
10.5	钢铁工件的化学抛光和电解抛光	159
10.6	不锈钢工件的化学抛光及其电解抛光	161
10.7	镍的电解抛光	162
10.8	镍银合金的电解抛光	162
第十一章	铝及铝合金的氧化处理	164
11.1	铝及铝合金的氧化处理	164
11.2	铬酸氧化法	166
11.3	草酸氧化法	166
11.4	硫酸氧化法	170
11.5	硫酸甘油氧化法	170
11.6	其它氧化电解液	171
11.7	影响氧化膜的因素	174
11.8	铝及其合金氧化后的着色处理	176
11.9	封闭处理	178
第十二章	铝及其合金的钝化处理	180
12.1	铝及其合金钝化处理的应用	180
12.2	主要工艺过程	180
12.3	钝化溶液中诸成分的影响	181
12.4	其它因素对钝化质量的影响	182
第十三章	铝及其合金的电镀	183
13.1	概况	183
13.2	影响铝及其合金电镀的主要因素	183
13.3	化学氧化法	184
13.4	电解氧化法	186

13.5	浸锌法	187
13.6	电解镀锌法	192
13.7	直接镀镍法	192
13.8	浸锡法	196
第十四章 三价铬电镀及其它		198
14.1	三价铬电镀	198
14.2	金刚砂电镀	202
14.3	用电镀方法制造无缝钢带	206
第十五章 电解液的分析		210
15.1	镍钴合金及镍钴磷合金电解液的分析	210
15.2	镍铁合金电解液的分析	217
15.3	氰化镀银溶液的分析	220
15.4	汞齐化溶液的分析	223
15.5	镀银浸亮溶液的分析	223
15.6	银锌合金电解液的分析	225
15.7	银镉合金氰化物电解液的分析	226
15.8	银铅合金电解液的分析	229
15.9	亚氨基二磺酸铵镀银电解液的分析	232
15.10	氰化镀金及其合金电解液的分析	234
15.11	酸性镀金电解液的分析	236
15.12	镀铬电解液的分析	237
15.13	氰化镀铜电解液的分析	238
15.14	乙二胺镀铜电解液的分析	239
15.15	酸性镀铜电解液的分析	241
15.16	酸性镀锌电解液的分析	242
15.17	铵盐镀锌电解液的分析	246
附录 本书所用化学物质的分子式与分子量一览表		248

第一章 基础知识

1.1 化学基础知识

1.1.1 分子式与分子量

用化学元素符号来表示物质的分子组成的式子，叫做分子式。分子式不仅代表了一个分子物质中原子的相对数，而且也代表了在化合物分子中各元素的实际原子数。

元素和化合物的分子含有元素的原子，分子量就是一个分子中各原子重量的总和。例如，氢分子含有2个原子，即 H_2 ；每个氢原子有原子量1.008；所以氢的分子量是： $2 \times 1.008 = 2.016$ 。

下面举例说明分子式的建立。例如，通过对挥发性液体化合物乙酸的化学分析，可得出下列百分数成分： $C = 40.00\%$ ； $H = 6.70\%$ ； $O = 53.30\%$ 。通过实验可求出：300毫克液体在 $130^\circ C$ 和755毫米汞柱的条件下产生166.7毫升蒸气。根据这些数据，便可以建立化合物的分子式。其步骤如下。

第一步，先求实验式。

根据元素的克原子量，就可以把一定重量的元素换算成相应的克原子数。即：元素的

克原子数 = $\frac{\text{元素的实际重量(克)}}{\text{元素的克原子量(克/克原子)}}$ 此例中，可由表查得各元素的克原子量分别为：

C —12.00 克/克原子； H —1.008 克/克原子； O —16.00 克/克原子。从分析知道，在100克化合物中含有40.00克的 C 、6.70克的 H 、53.30克的 O 。据此可得

$$C = \frac{40.00 \text{ 克}}{12.00 \text{ 克/克原子}} = 3.33 \text{ 克原子}$$

$$H = \frac{6.70 \text{ 克}}{1.008 \text{ 克/克原子}} = 6.65 \text{ 克原子}$$

$$O = \frac{53.30 \text{ 克}}{16.00 \text{ 克/克原子}} = 3.33 \text{ 克原子}$$

因此， $C:H:O = 3.33 \text{ 克原子}:6.65 \text{ 克原子}:3.33 \text{ 克原子} = 1:2:1$ 。

化合物的实验式为 CH_2O 。

第二步，计算物质的分子量。

由于该液体试样的重量 = 300 毫克 = 0.3 克，而所产生的166.7毫升蒸气是在 $130^\circ C$ 和755毫米汞柱条件下产生的，所以，可据此把容积化为在标准情况下的容积。

先将摄氏温度值化为绝对温度值：

$$0^\circ C = 273 K$$

$$130^\circ C = 130 + 273 = 403 K$$

因此, $166.7 \text{ 毫升} \times \frac{273 \text{ K}}{403 \text{ K}} \times \frac{755 \text{ 毫克}}{760 \text{ 毫克}} = 112 \text{ 毫升或: } 0.112 \text{ 升 (STP)}$, 即在标准情况下 0.112 升重 0.3 克。

$0.3 \text{ 克} / 0.112 \text{ 升} \times 22.4 \text{ 升/克分子} = 60.0 \text{ 克/克分子}$ 。因此, 化合物的分子量 = 60.0。

由于在第一步中所得出的实验式 CH_2O 的分子量为 30.016, 而计算出的分子量是 60.0, 后者为前者的两倍, 所以该化合物的分子式是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。这就是乙酸(醋酸)(一般写为: CH_3COOH) 的分子式。

1.1.2 克原子、克分子

一定重量的元素, 以克为单位, 数值上等于该元素的原子量, 叫做该元素的一个克原子量, 或称克原子。

例如: 钠的原子量是 23.0, 它的一个克原子等于 23.0 克; 氢的原子量是 1, 它的一个克原子等于 1 克。

各种元素的一个克原子里所含的原子数是相同的, 都是 6.02×10^{23} 个原子。这个数称为亚佛伽德罗常数。

一定重量的物质, 以克为单位, 数值上等于该物质的分子量, 叫做该物质的一个克分子量或简称克分子。例如, 水的分子量等于 18, 一个克分子的水是 18 克; 1 克分子硫酸钠 (Na_2SO_4) 含有:

$$\text{Na}_2 = 2 \text{ 克原子}, \text{Na} = 2 \text{ 克原子} \times 23.0 \text{ 克/克原子} = 46.0 \text{ 克}$$

$$\text{S} = 1 \text{ 克原子}, \text{S} = 1 \text{ 克原子} \times 32.1 \text{ 克/克原子} = 32.1 \text{ 克}$$

$$\text{O}_4 = 4 \text{ 克原子}, \text{O} = 4 \text{ 克原子} \times 16.0 \text{ 克/克原子} = 64.0 \text{ 克}$$

因此, 1 克分子 $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142.1 \text{ 克}$ 。

1.1.3 当量、克当量和克当量数

某元素的当量就是该元素与 1 份重的氢或 8 份重的氧起反应的重量。以克为单位来表示的当量叫做克当量。

$$\text{元素的当量} = \frac{\text{元素的原子量}}{\text{元素的化合价}}$$

例如:

$$\text{镍的当量} = \frac{58.69}{2} = 29.34$$

$$\text{银的当量} = \frac{107.88}{1} = 107.88$$

$$\text{铁的当量} = \frac{55.85}{3} = 18.61 \text{ (铁为三价)}$$

$$\text{铁的当量} = \frac{55.85}{2} = 27.92 \text{ (铁为二价)}$$

$$\text{酸的当量} = \frac{\text{酸的分子量}}{\text{酸分子中被金属置换的氢原子数}}$$

例如:

$$\text{硫酸的当量} = \frac{98}{2} = 49$$

$$\text{盐酸的当量} = \frac{36.5}{1} = 36.5$$

$$\text{碱的当量} = \frac{\text{碱的分子量}}{\text{碱分子中所含氢氧根的数目}}$$

例如: $\text{氢氧化钠的当量} = \frac{40}{1} = 40$

$$\text{氢氧化钙的当量} = \frac{74}{2} = 37$$

$$\text{盐的当量} = \frac{\text{盐的分子量}}{\text{盐分子中金属原子数} \times \text{金属化合价数}}$$

例如: $\text{氯化钠的当量} = \frac{58.5}{1} = 58.5$

$$\text{氯化锌的当量} = \frac{136.4}{2} = 68.2$$

$$\text{物质的克当量数} = \frac{\text{物质的重量}}{\text{物质的克当量数}}$$

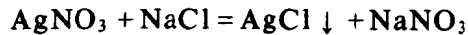
例如: $98 \text{ 克硫酸的克当量数} = \frac{98}{49} = 2$

$$20 \text{ 克氢氧化钠的克当量数} = \frac{20}{40} = 0.5$$

1.1.4 化学反应方程式及其计算

参加化学反应的各种物质的总重量, 等于反应后生成的各种物质的总重量, 这个规律叫做物质不灭定律。

化学反应方程式又称化学反应平衡式。它是利用分子式来表示化学变化(反应)的式子。根据化学反应事实, 左边写出反应物的分子式, 右边写出生成物的分子式。根据物质不灭定律, 反应前后各种元素的原子个数应该相等。例如, 在配制镀银电解液时, 首先要将硝酸银转化为氯化银, 然后将硝酸根除掉, 这个反应的化学方程式应写成:

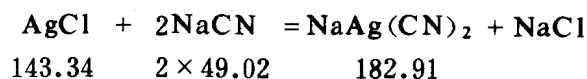


化学反应方程式不仅表示物质在化学反应中“质”的变化, 同时还表示物质在反应前后“量”的关系。根据这一“量”的关系, 在电镀生产中需要配制或调整电镀溶液时, 在对电镀溶液进行化学分析中需要配制各种溶液时, 可以计算所需的原材料的数量。

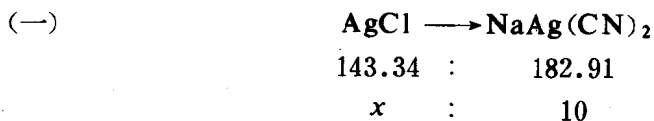
例如, 若配制 10 公斤的氰化银钠需要多少公斤的氯化银和氰化钠?

其计算过程如下:

一、写出化学反应方程式, 以及它们的数量关系:



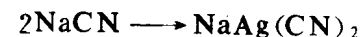
二、列出比例式并进行计算



$$143.34 : 182.91 = x : 10$$

$$x = \frac{143.34 \times 10}{182.91} = 7.83 (\text{公斤})$$

(二)



$$2 \times 49.02 : 182.91$$

$$y : 10$$

$$2 \times 49.02 : 182.91 = y : 10$$

$$y = \frac{2 \times 49.02 \times 10}{182.91} = 5.41 (\text{公斤})$$

因此, 制备 10 公斤的氰化银钠需要用 7.83 公斤的氯化银和 5.41 公斤的氰化钠。

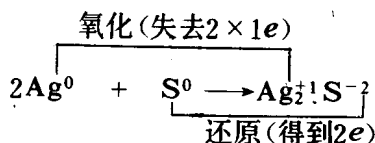
1.1.5 氧化还原反应

在化学反应中, 至少有一个元素 (原子或离子) 的化合价代数地增加 (包括失去的电子), 这种化学反应就叫做氧化。同样, 另一元素 (原子或离子), 它的化合价代数地减少 (包括得到的电子), 这种化学反应叫做还原。综合上述两种反应, 即具有电子得失与转移的化学反应, 称为氧化还原反应。

氧化还原反应的类型和方程式是很多的, 现将其介绍如下:

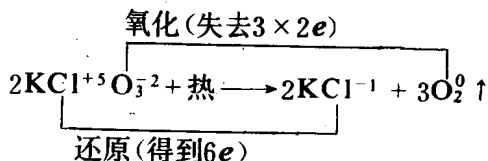
一、化合反应

例如, 银和硫化合, 生成物是硫化银:



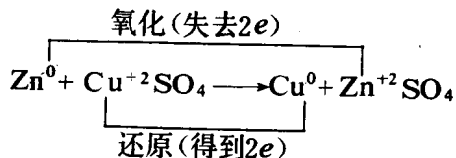
二、简单的分解反应

例如, 当氯酸钾受热分解, 生成物是氯化钾和氧:



三、置换反应

金属离子被金属所置换, 在电化序中金属在金属离子以上。例如, 金属锌放入硫酸铜溶液中, 铜离子被锌所置换, 生成了金属铜 (Cu^0), 而锌在溶液中成为锌离子 (Zn^{+2})。



上面所列举的三类化学反应方程式, 实际上是由两部分组成, 一部分方程式代表氧化, 另一部分方程式代表还原, 两种反应同时发生。氧化部分包含元素或离子失去电子, 这时, 元素或离子氧化值代数地增加。还原部分包含元素或离子得到电子, 这时, 元素或离子氧

化值代数地减少。这可从图1-1的化合价标度简单地说明。

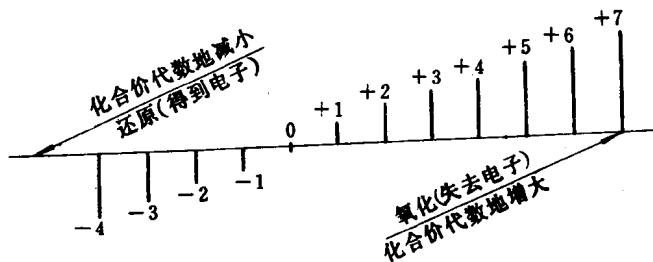


图1-1 化合价标度示意图

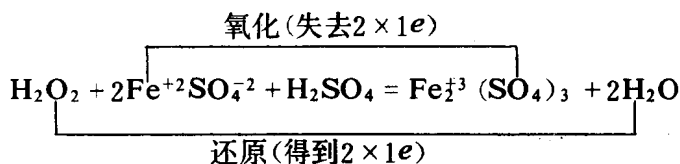
容易得到或接受电子的物质，叫做氧化剂。

容易放出或失去电子的物质，叫做还原剂。

$$\text{氧化剂的当量} = \frac{\text{氧化剂的分子量}}{\text{氧化剂分子在反应中得到的电子数}}$$

$$\text{还原剂的当量} = \frac{\text{还原剂的分子量}}{\text{还原剂分子在反应中失去的电子数}}$$

例如，目前一般采用过氧化氢 (H_2O_2) 来氧化镀镍溶液中的亚铁离子杂质，其氧化还原反应式如下：



在这个反应中氧化剂过氧化氢的当量 = $\frac{34}{2} = 17$ ，还原剂硫酸亚铁的当量 = $\frac{152}{1} = 152$ 。

根据它们当量的换算，可以计算出要除去一定量的亚铁离子杂质，需要多少量的过氧化氢。这在电镀生产和溶液分析中是非常有用的。

1.1.6 溶剂、溶质和溶液

能溶解其它物质的介质（量较多的成分）叫做溶剂。

被溶剂所溶解的物质（通常为较小的数量）叫做溶质。

两种或两种以上的溶质溶解在溶剂里所得到的均匀、澄清透明的液体叫做溶液。例如，将固体硫酸铜 (CuSO_4) 溶解在水里，硫酸铜的结晶消失，而硫酸铜的分子则均匀地分散在水中，得到澄清透明的蓝色液体。其中，硫酸铜是溶质；水是溶剂；所得的液体即称为硫酸铜水溶液。如果两种都是液体，并且能互相溶解（如酒精和水），则通常把量较多的成分叫做溶剂，量较少的成分叫做溶质。所以，对溶质和溶剂的区分是相对的。

1.1.7 溶液的浓度

在单位溶剂中所含溶质的量叫做溶液的浓度。它可以用各种不同的方法来表示。在电镀中，通常使用的方法有以下几种。

一、体积比浓度

体积比浓度是指物质（或浓溶液）体积与溶剂体积的比值。例如1:2的硫酸溶液，就是将1个体积的浓硫酸和2个体积的水配制成的。

二、容积浓度

每升溶液中所含溶质克数来表示的浓度，叫做容积浓度或叫做克/升浓度，用符号 g/l 来表示。例如，酸性镀铜所用的250克/升的硫酸铜溶液，是指1升溶液中含有硫酸铜250克。在电镀工艺中一般均采用容积浓度来表示溶液的浓度。

三、重量百分比浓度

重量百分比浓度就是指用溶质重量占全部溶液重量的百分比所表示的浓度。例如，20%的氢氧化钠溶液就是在100个单位重量的氢氧化钠溶液中有20个单位重量的纯氢氧化钠。若以1克为1个重量单位，则上例就是指，在100克氢氧化钠溶液中有20克的纯氢氧化钠，即20克纯氢氧化钠和80克水。然而，在制备一定容积的溶液时，就必须知道该溶液的总重量。这可以从比重表上查出。这样一来，便可查出重量百分比为20%的氢氧化钠溶液的比重为1.22。

因此，1220克氢氧化钠溶液/升氢氧化钠溶液，乘以0.2克纯氢氧化钠/克氢氧化钠溶液，就等于244克纯氢氧化钠/升氢氧化钠溶液。

由此可见，在制备20%氢氧化钠溶液时，需要将244克纯氢氧化钠溶解在足够的水中，使其成为1升溶液。在这溶液中所需的水量是：1220克（氢氧化钠加水）减244克（纯氢氧化钠）=976克（水）。

四、克分子浓度

以1升溶液中所含溶质的克分子数来表示的浓度，叫做克分子浓度。它用符号 M 来表示，即

$$\text{克分子浓度}(M) = \frac{\text{溶质克分子数}}{\text{溶液升数}} \quad (\text{克分子/升}) \quad (1)$$

$$\text{溶质克分子数} = \text{克分子浓度}(M) \times \text{溶液升数} \quad (2)$$

$$\text{任何已知重量的物质的克分子数} = \frac{G}{\text{克数/克分子}} \quad (3)$$

式中， G 为溶质已知重量的克数。

克数/克分子 = 1 克分子量中物质的克数。从方程式（2）和（3）可得

$$\text{溶液升数} \times M = \frac{G}{\text{克数/克分子}} \quad (4)$$

若溶液以毫升计算，则只需要把每克分子克数表示为每毫升克分子的克数。所以

$$\text{溶液毫升数} \times M = \frac{G}{\text{克数/毫升克分子数}}$$

下面举例加以说明。

例1：浓度为 $2M$ 的硫酸溶液，是指在1升该溶液中，含有2克分子的硫酸，即含有 $2 \times 98 = 196$ 克的硫酸。

例2：求2.5升 $2M$ 氢氧化钠溶液中所含溶质的克分子数。

解:

由于

$$\text{溶质克分子数} = \text{溶液升数} \times M$$

$$M = \text{溶质克分子数} / \text{溶液升数}$$

则

$$\text{溶质克分子数} = 2.5 \text{ 升} \times \frac{2 \text{ 克分子溶质}}{1 \text{ 升}} = 5 \text{ 克分子溶质}$$

五、当量浓度

当量浓度又叫规定浓度或标准浓度。每升溶液中所含溶质的克当量数,叫做该溶液的克当量浓度,用符号 N 表示,即

$$\text{克当量浓度}(N) = \frac{\text{溶质克当量数}}{\text{溶液升数}} \quad (\text{克当量/升}) \quad (1)$$

而

$$\text{溶质克当量数} = \frac{G}{\text{克数/克当量}} \quad (2)$$

式中, G = 溶质已知克数。

因此,

$$\text{溶液升数} \times N = \frac{G}{\text{克数/克当量}} \quad (3)$$

实际上,由于在化学容量分析中,只需要讨论溶液的毫升数,而不讨论溶液的升数,因此,需要把溶质的克当量表示为毫克当量。

因为

$$1 \text{ 毫克当量} = 1 \text{ 克当量} \times 0.001$$

所以,

$$\text{溶液毫升数} \times N = \text{溶质毫克当量数} \quad (4)$$

从而有

$$N = \frac{\text{溶液毫克当量数}}{\text{溶液毫升数}} \quad (5)$$

而

$$\text{溶液毫克当量数} = \frac{G}{\text{克数/毫克当量}} \quad (6)$$

式中, G = 已知物质克数。

则由式 (4) 和 (6) 可得

$$\text{毫升数} \times N = \frac{G}{\text{克数/毫克当量}} \quad (7)$$

例如: 求在 500 毫升 6 N 的 H_2SO_4 溶液中的溶质的克当量数。

$$\text{解: 溶质克当量数} = \text{溶液升数} \times \frac{\text{溶质克当量数}}{1 \text{ 升溶液}} = 0.5 \text{ 升} \times \frac{6 \text{ 克当量}}{1 \text{ 升}} = 3 \text{ 克当量}$$

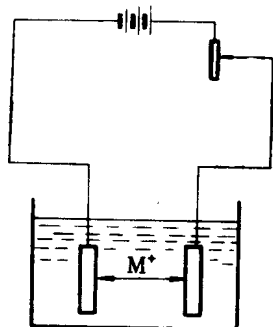
即溶质硫酸的克当量数是 3。

1.2 电镀基础知识

1.2.1 电 镀

电镀是一种电化学过程,也是一种氧化还原过程。电镀的基本过程是:将欲镀的金属工件置于含有将被沉积的金属离子的电解液中,然后通以外来的电流,使工件表面覆盖上

一层薄的金属,从而达到防蚀、耐磨、美观、导电、导磁和易焊接等目的。通过上述过程获得镀层的方法,即称为电镀。电镀电路示意图如图1-2所示。



氧化反应: $M \longrightarrow M^+ + e$

还原反应: $M^+ + e \longrightarrow M$

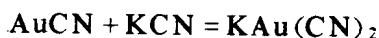
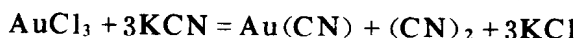
图1-2 电镀电路示意图

一、电镀原理

我们以镀金和镀镍为例,简要叙述电镀的基本原理。

(一) 镀金

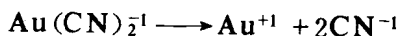
在镀金的电解液中所含的金属盐为氰化金钾。由氯化金和氰化钾转化成氰化络盐。在这个化学反应过程中,先是将三价金还原为一价金,然后,一价金继续溶解在过量的氰化钾中,从而形成络盐。其化学反应方程式如下:



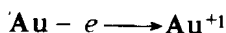
此种金属盐所固有的分子,其成分是分离存在于溶液中的,并且会发生电化学反应,从而电离为带正电荷的金属离子。这样一来,氰化金钾便电离为一价的钾离子 K^+ 和一价的二氰化金离子 $Au(CN)_2^-$:



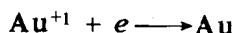
二氰化金离子在电解液中继续发生电化学反应,从而电离为一价金离子 Au^+ 和一价氰离子 CN^- :



阳极反应为:



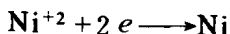
阴极反应为:



带正电荷的金离子,在阴极得到一个电子以后,达到平衡状态,并还原到阴极表面,从而完成了电镀过程。

(二) 镀镍

将欲镀金属零件浸入含有金属盐的溶液中作为阴极,金属镍板作为阳极,通以外来的电源,在零件的表面上就会沉积出镍镀层。例如,在硫酸镍电解液中镀镍时,其主要反应是,在阴极上发生镍离子得到电子,从而还原为镍金属:



在镍离子还原的同时,氢离子得到电子还原为氢的副反应也随之发生:

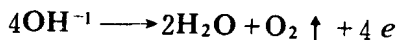


这类副反应的产生对电镀的影响是很不利的。

在阳极上所发生的是,镍金属失去电子变为镍离子的反应:



有时还发生以下副反应:



1.2.2 电镀的结晶过程

电镀过程就是电沉积过程。具体说来,它就是电解液中的金属离子在直流电的作用下,

所产生的过程。这时，在阴极上不仅有金属离子和电子反应生成金属原子的过程，而且还有一个由许多金属原子结晶生成金属晶体的过程。因此，实际上，在阴极上析出金属的过程就是金属的电镀结晶过程。

金属离子在阴极上沉积出金属的过程，并不像一般所想象的那样简单，而是分成几个步骤进行。例如：

- (一) 水化金属离子向阴极扩散和迁移。
- (二) 水化金属离子在通过双电层时，逐步从水化膜中分离出来，并吸附在阴极表面上。
- (三) 金属离子被吸附和迁移到阴极表面的活性部分。
- (四) 吸附在阴极表面上的金属离子，接受电子后被还原成金属原子，并排列组成一定晶格的金属晶体。

形成金属结晶的过程又分为同时进行的两个过程：结晶核心（晶核）的形成和结晶核心的成长过程。晶核的形成速度和晶核的成长过程是决定金属结晶粗细的关键。如果晶核的形成速度较快，而晶核形成后的成长速度较慢，则生成的晶核的数量增加，晶粒较细。反之，晶粒就较粗。

一般说来，在电镀过程中，希望晶核形成的速度大于晶核成长的速度。这是因为，只有这样，才能得到结晶组织细致的镀层。晶核的形成速度大于晶核成长速度的程度越大，其镀层的结晶越细致、紧密。其防护能力和镀层外观的质量也越好。那么，怎样来控制晶核形成的速度大于晶核形成后的成长速度呢？实践证明，增强金属电结晶时的阴极极化作用，可以提高晶核的生成速度。但是，应该指出，只能适当地增强金属电结晶时的阴极极化作用，不能认为阴极极化越大越好。因为阴极极化作用过高时，会出现相反的作用。如会导致氢气的大量析出，致使镀层粗糙、疏松、多孔和烧焦等现象出现。

1.2.3 影响镀层结晶粗细的因素

一、电解液对镀层的影响

一般能电镀出来的金属可以从各种类型的电解液中沉积出来。例如：铜既可以在硫酸电解液中沉积，也可以从氰化物电解液中沉积，也可以在焦磷酸电解液中沉积，还可以在乙二胺电解液中沉积。每一种类型的电解液具有各自的特点。即便是同一类型的电解液中，也会因其成分和浓度不同，使镀层具有相当大的差别。为了达到预期的效果，首先要选择电解液的种类及其最佳的配方，然后选择最适宜的操作条件，最后选择附加剂和添加剂。下面分别叙述各种因素对镀层性能的影响。

(一) 电解液本性对镀层的影响

根据主要放电离子存在的形式，电镀溶液一般可分为两大类：主盐以简单离子（单盐）形式存在的电解液；主要离子以络合离子（复盐）形式存在的电解液。在每一大类中又可分为若干小类，表1-1所列就是电镀溶液的分类。电镀液分类的方法除按简单离子和络离子以外，还可按其酸性或碱性分类，也就是按电解液的pH值分类。但是，比较起来，还是按单盐和复盐分类容易得出规律。

一般说来，用单盐为主要金属离子的电解液，由于其阴极极化作用较小（铁、钴、镍

表1-1 电镀溶液的分类

主要金属离子存在形式	主要金属盐	镀液种类
简单离子	硫酸盐 氯化物 氨基磺酸盐 氟硼酸盐 氟硅酸盐	镀铜、锌、锡、镍、钴、铈 镀铁、钴、镍、锌 镀铅、镍、钴、铜 镀铜、镍、锡、铅、铜 镀铅
络离子	焦磷酸盐 氰络盐 氨络盐 有机络盐	镀铜、锌、铜锡、锌铁、镍 镀铜、银、金、锌、镉、黄铜、锌铜、铜锡、锡铅 镀锌、镉 柠檬酸盐镀铜锡、金

的单盐电解液除外),故所得镀层的结晶较为粗糙,电解液的分散能力较差。用复盐配制的电解液,由于其阴极极化作用较强,故所得镀层的结晶细致、紧密,其电解液的分散能力较好。由此可见,在复盐组成的电解液中所得镀层的质量,比在单盐组成的电解液中所得镀层的质量为佳。因此,在电镀生产中采用复盐的镀液日益增多。但不能因此就得出结论,单盐镀液就将被取代。由于单盐镀液具有成本低,允许电流密度大,电解液的配制和分析比较容易等优点,所以单盐镀液至今仍然被广泛应用。

复盐的电解液,过去一般多应用于镀银、金、锌、镉、铜等方面。由于氰化物电解液在电镀过程中将排出大量有毒气体和污水,因此对操作者的健康以及环境的污染危害很大。近年来,我国开展了无氰电镀工作,并且已取得可喜的成果,目前,正在由氰化物向无氰电镀过渡。实践证明,许多络合剂具有很好的络合能力,如乙二胺、三乙醇胺、铵盐氨三乙酸、焦磷酸盐、EDTA、柠檬酸盐、磺基水杨酸、异菸酸、亚氨基二磺酸铵等。在很多镀液中,不仅采用一种络合剂,而且还采用双络合剂,甚至采用多络合剂。采用双络合剂和多络合剂的效果比单络合剂更好,特别是在合金电镀中更为明显。例如:在焦磷酸盐光亮镀铜中的焦磷酸钾和柠檬酸盐;无氰镀锌中的氯化铵和氨三乙酸;无氰镀镉中的氯化铵;氨三乙酸和EDTA二钠盐;无氰镀银中的亚氨基二磺酸铵和柠檬酸盐等。在使用络合剂的时候,首先要选择制备简单、对镀液控制方便,并且对镀层的质量有明显提高的络盐。

(二) 电解液中主盐浓度的影响

若固定操作条件(温度、电流密度等),则结晶核心形成的速度,将随着主盐浓度的增加而降低。因此,主盐浓度愈高,镀层的结晶组织愈粗糙。此种现象是由于阴极浓差极化作用的程度不同所引起。若电解液主盐浓度低时,则阴极附近电解液的主盐金属离子的浓度必然会更低。这时,由主体溶液向阴极附近补充金属离子的扩散速度,要比浓溶液缓慢。因此,在同一电流密度下,稀溶液的阴极极化必然大于浓溶液的阴极极化,从而使生成的晶核数量增加。

实践证明,分别从同一种主盐的两种不同浓度的电镀液中所获得的镀层,其结晶粗细并无显著区别。虽然主盐浓度低的电解液有较好的分散能力,从而对镀件形状较为复杂的工件有利,但是,主盐浓度低的电解液也有一定的缺点,例如:不允许有较大的电流密度;影响生产效率,等等。因此,在生产中,一般不采用主盐浓度低的电解液来获得结晶细致

的镀层。

电解液中主盐的含量高将带来一系列的好处,例如:电解液稳定、导电率高、允许较大的电流密度和较高的阴极电流效率等。为了弥补由于镀液浓度高而造成镀层结晶较粗的不足,可采取提高电流密度或加入添加剂的方法来解决。

(三) 副盐的影响

电解液中除了主盐以外,还需添加某些碱金属或某些碱土金属的盐类。副盐的作用,主要是提高电解液的导电能力,在某种情况下,还能增强阴极极化作用,使镀层的结晶细致而光亮。例如:若在硫酸盐镀镍电解液中添加硫酸钠和硫酸镁,则既能增强电解液的导电率,又能使镀层更为均匀细致。

(四) 添加剂的影响

为了改善镀层的性质,可在电解液中添加少量的某种物质,此种物质就是一种添加剂。添加剂在电解液中不能改变电解液的性质,但能明显地改善镀层的性质。凡能使镀层产生光泽的添加剂即称为光亮剂(又称之为发光剂或增光剂),光亮剂又分为有机光亮剂和无机光亮剂。例如:在光亮镀镍电解液中添加的氯化镉、二氧化硒等便是无机光亮剂,而糖精、对甲苯磺酸胺、香豆素、1,4丁炔二醇等便是有机光亮剂。凡是能使镀层得到整平的添加剂称为整平剂。实际上,光亮剂和整平剂没有什么严格的界限。添加剂往往不能持久使用,一般都是镀一槽加一次光亮剂。这就说明光亮剂是被吸附在镀层内,或者参与了电镀反应的。

二、操作条件对镀层的影响

(一) 电解液 pH 值的影响

由于用氢离子的实际浓度表示溶液的酸、碱性很不方便,因此,通常用氢离子浓度的对数的负值来表示,这个值就叫做pH值,即

$$\text{pH} = -\text{Lg} [\text{H}^+]$$

一般来说,溶液中所含的游离氢离子的每克当量是极小的。例如:水电离时,每公升中氢离子只有0.0000001克当量,即 10^{-7} ,故其pH值为7。若溶液的酸性愈强,则其pH值愈小;若溶液的碱性愈大,则其pH值愈高。pH值为0~7者表示酸性,为7~14者表示碱性。pH值的范围是在其它操作条件不变时根据镀层质量和沉积速度的快慢而确定的。一般说来,若pH值过高,则镀层的结晶粗糙、松软、沉积速度快。若pH值过低,则镀层的结晶细致而光亮。但沉积速度有明显的下降,甚至使主盐金属不能还原。

(二) 电解液温度的影响

在其它操作条件不变时,阴极的极化作用将随电解液温度的升高而降低,并使镀层结晶粗糙而松软。其原因如下:

1. 温度升高,增加了金属离子由于热运动而产生的扩散速度,降低了浓差极化。
2. 温度升高,加快了金属离子脱水的过程,增强了金属离子和阴极表面的活性,降低了电化学的极化作用。

但是,不能认为,升高电解液的温度就不好。如果改变其它操作条件(电解液浓度、电流密度),并且配合适宜,则升高电解液的温度不仅没有坏处,反而对电镀有利。由于提高电流密度,将使阴极附近的金属离子减少,镀层的质量下降,因此,升高温度就可以弥补

这个缺陷。这就是为什么要在生产过程中提高电解液温度的原因。随着电解液温度的提高,金属离子运动的速度加快,这样就可以增强导电能力,提高电流效率。另外,升高温度可以减小镀层的脆性,提高阳极的溶解能力和盐类的溶解度,从而可以提高生产效率。

(三) 电流密度的影响

对电镀工作者来说,在保证质量的前提下,总希望允许电流密度愈大愈好。这是因为,提高电流密度对提高任何电解液的阴极极化作用都是有益的,只不过是由于电解液的性质不同,而提高的程度也不一样而已。尽管提高电流密度可使镀层的结晶细致,但此种情况并不明显,因此可以认为,提高电流密度的目的,主要是为了加快沉积速度、缩短电镀时间,提高生产效率。

在每一镀种的操作条件中,都规定了电流密度的范围(能获得优质镀层的电流密度范围),其数值大的称为电流密度的上限,其数值小的称为电流密度的下限。当电流密度高于上限时,工件易被烧黑或烧焦。其原因就是,在电流密度高时,阴极附近金属离子迅速降低,致使析出大量的氢气,造成此处的 pH 值上升,这样就会形成金属碱式盐夹附在镀层内,造成针孔、麻点、疏松、发黑脱皮等现象。例如:在镀镍中,最易发生烧黑现象,这主要是金属离子来不及脱水就被沉积上去,所夹附的水化物阻碍了晶体的正常生长,因而影响了镀层的物理性质。在夹附物中,还发现有强烈吸附的阴离子和有机杂质。当电流密度低于下限时,将严重影响电解液的覆盖能力。

那么,究竟如何确定电流密度的范围呢?首先在固定其它操作条件(如电解液浓度、温度和 pH 等)的情况下进行大量试验,然后根据镀层的好坏来规定电流密度的范围。

(四) 搅拌的影响

搅拌能使电解液产生流动,增强离子的活动能力,不致使阴极附近的金属离子急剧降低。为了弥补由于搅拌而降低的阴极极化作用,可以提高电流密度,这同样可以镀出结晶细致的镀层来。搅拌的目的除了改善镀层的性质(如:在电镀镍钴或镍钴磷合金镀层时,若对电解液进行搅拌,则可使镀层的磁性能得到改善)外,更主要的是加快沉积速度,提高生产效率。

搅拌电解液的方法可分为机械搅拌和压缩空气搅拌两种。目前,这两种方法我国都在使用。

(五) 电流波形的影响

目前,在我国电镀生产中,基本上是使用整流器和直流发电机进行直流电镀。除此之外,还有周期换向电镀、迭加交流电镀和交流电镀等。它们所用的电流波形是各不相同的,如图 1-3 所示。

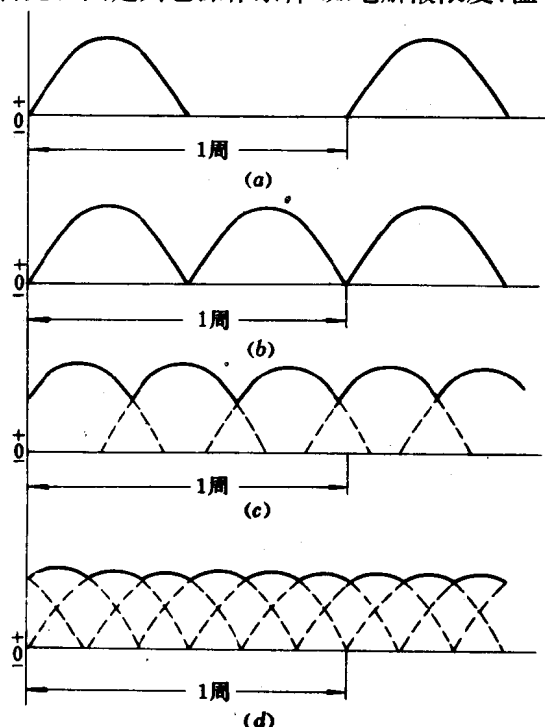


图 1-3 整流后的典型电流波形

(a) 单相半波; (b) 单相全波;
(c) 三相半波; (d) 三相全波。