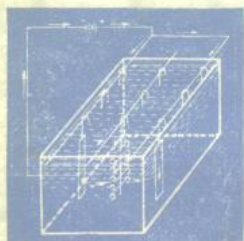


电镀原理与工艺

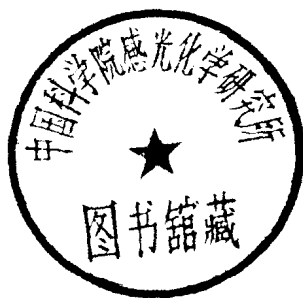
上海轻工业专科学校编



上海科学技术出版社

电 镀 原 理 与 工 艺

上海轻工业专科学校编



上海科学技术出版社

电 镀 原 理 与 工 艺

上海轻工业专科学校编

上海科学技术出版社

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海群众印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 14.125 字数 300,000

1978 年 11 月第 1 版 1978 年 11 月第 1 次印刷

印数: 1—75,000

书号: 15119·1905 定价: 1.15 元

前 言

《电镀原理与工艺》是一本密切结合电镀生产实践的书。它主要是向初学电镀的同志和电镀工人介绍电镀基本原理和常用的电镀工艺。本书可作为电镀工艺专业班的教材，也可供电镀行业的技术人员和工人自学和参考。

本书的初稿是我和上海市日用五金工业公司联合组织编写的。一九七三年初，我校作过一次修改，增加了镀锡工艺。最近根据我国电镀工艺发展的情况，进一步听取了各方面的意见后，从内容上作了较多的更动，增加了镀银和电镀废水处理，改编了镀镍和镀锌，补充了“镀前处理工艺的改进”、“光亮硫酸镀铜和有机膦酸盐镀铜”、“电镀黑铬”等内容。

本书由我校电镀教研组张炳乾同志执笔，并由李鸿年、许强令、朱民生等同志参加意见。在本书的编写和修改过程中，兄弟单位的秦宝兴、江志兴、吴顺山、张俊、何鸿星、陈春诚、何生龙、徐文根等同志和山西省电镀新工艺试验交流站等单位，帮助我们做了不少工作，在此致以谢意。

由于我们缺乏经验，水平不高，取材也有局限性，书中错误和不当之处在所难免。恳请读者同志批评指正。

上海轻工业专科学校

1978年7月

1103731

目 录

第一章 影响镀层组织和镀层分布的因素	1
第一节 概论	1
一、镀层的要求	1
二、镀层的分类	2
第二节 影响镀层组织的因素	4
一、电沉积过程	4
二、电镀液对镀层的影响	6
三、电镀规范对镀层的影响	11
四、析氢对镀层的影响	16
五、基本金属对镀层的影响	18
第三节 镀层在阴极表面的分布	20
一、基本概念	20
二、影响电流在阴极上分布的因素	22
三、影响金属在阴极表面上分布的因素	34
四、分散能力和覆盖能力的测定	38
第四节 镀液故障的分析与消除	44
一、故障分析	45
二、故障的消除	59
第二章 金属制品的镀前表面处理	72
第一节 概论	72
第二节 粗糙表面的整平	73
一、磨光工序	73
二、抛光工序	73
三、滚桶打光	74
第三节 除油	79

一、有机溶剂除油	81
二、化学碱液除油	81
三、电化学除油	86
四、擦刷除油	88
第四节 除氧化膜	88
一、黑色金属的化学浸蚀	89
二、铜及铜合金的化学浸蚀	94
第五节 弱腐蚀	97
第六节 镀前处理工艺的改进	98
一、除油除锈一步法	98
二、化学法去除铜及铜合金零件表面抛光油膏的工艺	102
第三章 镀铜	104
第一节 概论	104
一、铜镀层的性质和用途	104
二、镀铜溶液的类型和特性	105
第二节 氰化物镀铜	106
一、简单原理	106
二、镀液成分与工作规范	108
三、镀液的配制	111
四、杂质的去除	112
第三节 焦磷酸盐镀铜	114
一、简单原理	114
二、溶液组成和配制方法	118
三、电镀液成分和工作条件的影响	121
四、几种杂质的影响和处理方法	129
五、工艺过程	130
六、焦磷酸盐镀铜的一般故障情况和处理方法	133
第四节 硫酸镀铜	134
一、普通硫酸镀铜	134

二、光亮硫酸镀铜	139
第五节 有机膦酸盐镀铜	144
一、概述	144
二、HEDP 镀铜	146
第六节 不良铜层的退除	149
第四章 镀镍	151
第一节 概论	151
一、镀镍层的性质和用途	151
二、镀镍溶液的类型	152
第二节 普通镀镍	152
一、镀液成分及工作规范	152
二、溶液的配制	153
三、镀镍过程的电极反应	154
四、镀液中各成分的作用及其影响	157
五、工作规范的影响	162
六、杂质的影响和去除	164
七、常见故障及纠正方法	170
第三节 光亮镀镍	171
一、光亮剂	171
二、光亮镀镍溶液的成分及工作规范	174
三、光亮剂的配制	175
四、光亮剂的控制	176
五、常见故障及纠正方法	178
第四节 多层镀镍	179
第五节 其他镀镍	184
一、电镀黑镍	184
二、柠檬酸盐镀镍	186
第六节 不良镍层的退除	188

第五章 镀铬	190
第一节 概论	190
一、铬镀层的性质及其应用	190
二、镀铬过程的特点及镀液分类	191
第二节 镀铬过程的电极反应	192
一、镀铬溶液的组成	192
二、电极反应	193
第三节 镀铬液成分、规范及杂质的讨论	203
一、镀铬液的成分	203
二、镀铬液中的杂质	208
三、操作时的温度和电流密度	209
第四节 几种镀铬液成分及工作规范	211
一、装饰性镀铬	211
二、耐磨性镀铬	214
三、松孔镀铬	215
四、镀黑铬	216
第五节 故障的纠正和不良镀层的退除	218
第六章 镀锌	221
第一节 概述	221
一、锌的性质与用途	221
二、氰化物镀锌简介	221
三、无氰镀锌简介	224
第二节 氨三乙酸—氯化铵镀锌	226
一、镀液成分及其配制	226
二、简单原理	227
三、镀液成分的影响	230
四、操作条件的影响	232
五、关于钝化膜变色问题的探讨	234

六、金属杂质的影响和去除	236
第三节 碱性锌酸盐镀锌	241
一、以 DPE 为添加剂的锌酸盐镀锌	242
二、以 DE 为添加剂的锌酸盐镀锌	250
三、其它添加剂的锌酸盐镀锌	255
四、将氰化镀锌液转化为无氰锌酸盐镀锌的方法	258
第四节 其它无氰镀锌	259
一、氯化铵镀锌	260
二、柠檬酸—氯化铵镀锌	260
三、乙二胺四乙酸盐镀锌	261
四、焦磷酸盐镀锌	261
第五节 锌镀层的钝化和漂白处理	262
一、高铬钝化工艺	262
二、低铬钝化工艺	268
三、钛盐钝化工艺	271
第七章 镀锡	276
第一节 概论	276
一、锡的性质及用途	276
二、镀锡电解液的种类	277
第二节 碱性电解液镀锡	278
一、简单原理	278
二、镀液成分及其配制方法	280
三、镀液成分的作用	281
四、操作时的控制	283
五、一般故障及其消除方法	284
第三节 酸性电解液镀锡	285
一、硫酸电解液镀锡	285
二、其他酸性镀锡溶液	287

第四节 不良锡层的退除	289
第八章 镀银	290
第一节 概述	290
一、银镀层的性质和用途	290
二、镀银溶液的类型	290
第二节 氰化物镀银	291
一、简单原理	291
二、溶液的组成及配制方法	292
三、电解液各种成分的作用和影响	293
四、工艺过程	295
五、常见故障和纠正方法	299
第三节 无氰镀银	300
一、硫代硫酸盐镀银	300
二、烟酸镀银	304
三、亚氨基二磺酸铵镀银(简称 N-S 无氰镀银)	306
四、磺基水杨酸镀银	307
第四节 防止镀银层变色的措施	309
一、概述	309
二、常用的防银层变色处理工艺	310
第五节 不良银层的退除和银的回收	316
一、不良银层的退除	316
二、银的回收	316
第九章 合金电镀	318
第一节 概述	318
第二节 合金电镀理论	319
一、合金镀层的结构	320
二、沉积合金的一般条件	322
三、合金电镀中静态电位的作用	323

四、合金电镀中动态电位的作用	326
五、沉积合金时的极化曲线	329
六、合金镀液成分对镀层成分的影响	333
七、工作规范对镀层成分的影响	335
八、合金电镀的阳极	337
第三节 电镀铜锡合金概论	338
一、铜锡合金镀层的性质与应用	338
二、铜锡合金镀液的类型与特点	339
第四节 氟化物铜锡合金镀液	341
一、络合剂	342
二、镀液的组成	342
三、镀液成分与工作条件的影响	344
第五节 焦磷酸盐—锡酸盐铜锡合金镀液	345
一、镀液的成分及其作用	345
二、镀液的特点	348
三、镀液成分与工作规范	350
四、铜锡合金镀液的阴极极化曲线	351
五、镀液成分和操作规范对镀层的影响	352
六、电镀液的配制	359
七、工艺流程	360
八、常见故障及纠正方法	362
九、不良铜锡层的退除方法	363
第六节 电镀锌镍铁三元合金	365
一、锌镍铁三元合金镀层的性质	365
二、镀液的成分及其作用	365
三、配方和工艺规范	367
四、三元合金的阴极极化曲线	367
五、镀液成分和操作条件对镀层的影响	368
六、镀液的配制	377

七、工艺流程.....	379
八、锌镍铁三元合金工艺的特点.....	380
九、故障和纠正方法.....	381
十、锌镍铁三元合金的镀铬工艺.....	383
十一、不良锌镍铁层的退除.....	384
第十章 电镀废水处理	386
第一节 概论	386
第二节 含铬废水的处理	388
一、离子交换法.....	388
二、电解法.....	410
三、化学还原法.....	416
四、钡盐沉淀法.....	423
第三节 含氟废水处理	425
一、碱性氯化法.....	426
二、电解食盐—碱性氯化法.....	428
三、电解法.....	431
四、石灰—硫酸亚铁法.....	435

第一章 影响镀层组织和镀层分布的因素

电镀的发明,至今已有一百余年的历史。开始的时候,人们只是认识个别电镀特殊的本质,这种认识逐步由浅入深,后来发现的镀种逐渐增多,对它们各个特殊本质的认识也逐渐增多,这方面知识的逐步累积,使得我们有可能对电镀的原理与工艺进行概括分析。在这一章里,先就各个镀种所普遍具有的共性进行讨论。

第一节 概 论

一、镀层的要求

不同的产品,对镀层的要求也不同,但就其共同性来说,对镀层的主要要求有:

1. 镀层与基体,包括镀层与镀层之间,应有良好的结合力。
2. 镀层在产品的主要工作面上,应有比较均匀的厚度和细致的结构。
3. 镀层具有规定的厚度和尽可能少的孔隙。
4. 镀层应具有规定的各项指标。例如:光亮度、硬度、色彩以及盐雾试验耐蚀性等。

二、镀层的分类

根据目前应用于生产的镀层情况来看,单金属镀层有铜、镍、铬、锌、金、银、镉、锡、铁、钴等 30 多种。合金镀层有铜-锡、锌-铜、黄铜、锌-铁、镍-钴、锌-镍-铁、锡-锌-铋、锡-锌-钴等 100 多种。对这些镀层进行分类,一般有以下几种方法:

1. 按镀层的作用分

(1) 防护性镀层:是指应用于大气或其它环境下防止基体金属腐蚀的镀层。例如铁制品镀锌,镀镉或镉-钛合金等。

(2) 防护装饰性镀层:是指应用于大气条件下,使基体金属既防腐蚀又具有美观的镀层。例如铁制品上镀铜——镀镍——镀铬或镀镍——镀铜——镀镍——镀铬或镀铜-锡合金后套铬等。

(3) 修复性镀层:是指应用于已经被磨损的零件(如轴承、轧棍等)局部或整体加厚修复的镀层。例如镀硬铬,镀铁或镀铜等。

(4) 特殊要求的镀层:是指应用于某些有特殊要求的制品表面上的镀层。例如:

① 耐磨镀层:如镀硬铬。

② 减磨镀层:如镀锡、钴-锡合金及银-锡合金等。

③ 反光镀层:如镀银,镀装饰铬等。

④ 防反光镀层:如镀黑镍、黑铬等。

⑤ 导电镀层:如镀银、金、金-钴合金等。

⑥ 导磁镀层:如镀镍-铁合金、镍-钴合金、以及镍-钴-磷合金等。

⑦ 热加工镀层:如防渗碳镀铜、防渗氮镀锡等。

⑧ 抗氧化镀层：如镀铬、镀铂-铑合金等。

⑨ 耐酸镀层：如镀铅等。

2. 按镀层与基体金属的电位来分,有

(1) 阳极性镀层：是指在一定条件下，镀层的电位负于基体金属的电位的一种镀层。例如：

大气条件下的铁制品表面镀锌。

海洋条件下的铁制品表面镀镉。

有机酸环境下的铁制品表面镀锡等等。

这类镀层覆盖在金属制品表面，既有隔离介质起机械保护作用，又有电化学保护作用，所以多数作为防护性镀层。

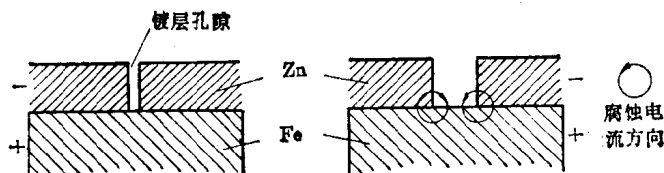


图1 阳极性镀层的腐蚀

(2) 阴极性镀层：是指在一定条件下，镀层的电位正于基体金属的电位的一种镀层。例如：

大气条件下铁制品表面镀铜、镍、铬、以及金、银等。

这类镀层覆盖在金属表面，只有隔离介质起机械保护作用，所以防护作用较差，必须镀得足够厚使镀层的孔隙率尽量减少时才有较好的防护作用。

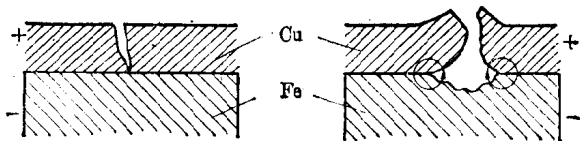


图2 阴极性镀层的腐蚀

第二节 影响镀层组织的因素

一、电沉积过程

电镀过程是一种电沉积过程,具体说来,它指的是电解液中的金属离子在直流电的作用下,在阴极上沉积出金属的过程。电沉积过程也叫电结晶过程,这是因为镀层金属和一般金属一样,具有晶体结构,所以在阴极上析出金属的过程也可叫做电结晶过程。

金属离子在阴极上镀出而成金属的过程,并不是象我们一般想象的那样简单,它不是一个步骤,而是分几个步骤进行的。例如:

- (1) 金属的水化离子向阴极扩散;
- (2) 金属水化离子脱水并与阴极上的电子反应,生成金属原子;
- (3) 金属原子排列成一定形式的金属晶体。

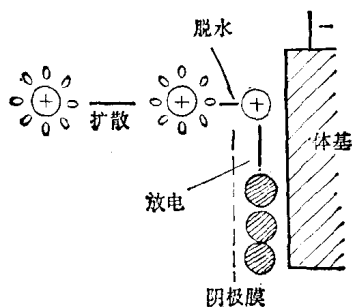
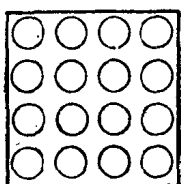
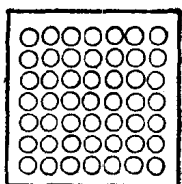


图3 电沉积过程示意图

结晶时分两个步骤进行: 结晶核心的形成和结晶核心的成长。晶核的形成速度和晶核形成后的成长速度决定了所得



晶核形成速度>晶核成长速度

晶核形成速度<晶核成长速度

图4 晶核形成与晶核成长速度对晶核粗细的关系

结晶的粗细。如果晶核的形成速度较快而晶核形成后的成长速度较慢,则生成的结晶数目较多,晶粒较细。反之,晶粒就较粗(如图4所示)。

我们希望在电沉积过程中,晶核形成的速度能进行得较快而晶核形成后的成长速度进行得较慢,因为这样所得的镀层的结晶组织较细,在防护和外观的质量方面都比较好。那么,什么条件可以使晶核形成的速度较快而晶核形成后的成长速度较慢呢?实践的结果表明:析出金属时的阴极极化作用愈大,则生成晶核的速度就愈快,镀层的结晶也就愈细。电结晶与过饱和溶液的结晶有些相似,我们都知道在过饱和溶液的结晶中,过饱和的程度愈大,则晶核形成的速度愈快。下面表1-1是电结晶与过饱和溶液结晶的对比。

表1-1 电结晶与过饱和溶液结晶

过饱和溶液结晶	电结晶
溶质	金属离子
溶质的溶解度	金属离子的理论析出电位
溶质量超过溶解度,溶质结晶	阴极电位比理论析出电位稍负,金属析出
过饱和,即超过溶解度而溶质不析出	过电位(极化),即超过理论析出电位而金属不析出
过饱和程度愈大,晶核形成速度愈快,晶粒多而细	过电位(极化)愈大,晶核形成速度愈快,晶粒多而细