

DIANDU XINGONG YI

电镀新工艺

浙江科学技术出版社

电 镀 新 工 艺

翁元浩 编著

浙江科学 技术出版社

封面设计 周盛发

电 镀 新 工 艺

翁元浩 编著

*

浙江科学技术出版社出版

浙江新华印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本787×1092 1/32 印张9.5 字数202,000

1988年2月第一版

1988年2月第一次印刷

印数：1—10,935

ISBN 7-5341-0049-6/TG·2

统一书号：15221·147

定 价：2.00 元

⑨ V20 / 15

内 容 简 介

本书叙述了近几年来主要镀种（包括镀锌、镀银、镀铜、镀镍、镀铬、镀锡等）和塑料基体电镀、选择性电镀等方面切实可行的新工艺，还介绍了国内外正在进行试验研究并有实用价值和发展前途的新方法，可供从事电镀研究、试验和生产操作的科研人员、工程技术人员和工人参考，也可作为中小型电镀厂普及电镀新工艺的教材。

代序

电镀是各种类型产品零件的最后一道加工工序，它对一些产品的质量、性能和外观、使用价值及商品价格等起着决定性的作用。目前，在市场竞争激烈、经济体制改革和企业自主权扩大的时期，各工业企业都很重视电镀工艺，为此《电镀新工艺》一书的问世也就更值得庆贺了。

翁元浩同志60年代毕业于浙江大学化工系，从事电镀工艺工作十多年，对电器产品零件和绝缘材料的加工积累了丰富的经验。他运用电化学和有机合成的基础理论解释、分析电镀工艺的电极行为，以及有机添加剂的合成及其应用。近两年来，他又发展了酸性光亮镀锡、仿金镀层等新工艺、新型添加剂。这些都已应用于生产，他是电镀界的后起之秀。

该书揭示了各种尚处于试验阶段的新工艺和添加剂，可作为一本从事电镀专业的同志进一步提高和掌握电镀技术的参考书。作者在该书中首先提出了氟化电镀在工艺性能、环境污染等方面的对比数据，并对一些不恰当的看法作了详细的评价。书中对无氟电镀也提出了比较可靠的建设性意见，例如改进碱性锌酸盐镀锌的途径、推广无氯氟化物镀锌，并对各种镀锌添加剂作了具体的介绍。同时，推荐了国内将要发展的新镀锌种锌镍合金的电镀工艺配方。书中还对镀银、防银变色、镀铜等提出了实用工艺，而且引荐了较好的仿金镀层新工艺。本书综述了镀镍工艺以及有关镀层的结构及防腐蚀机理（包括高硫镍、

高应力镍、皱纹镍、黑镍等新型镀种）。这些或许能给从事电镀工作的同志为发展市场急需的产品有所启迪。该书没有罗列通用镀铬的配方，而是选用了急需在国内大力发展的三价铬镀铬工艺、微孔铬、微裂纹镀铬、代铬镀层等工艺。在功能性镀锡方面，书中所叙述的酸性光亮镀锡、室温碱性镀锡均属行之有效的工艺。八、九两章作者对塑料电镀和选择性电镀作了较为详尽的介绍。最后一章介绍了掌握电镀现场管理工艺的控制手段。

该书篇幅简短、深入浅出、内容新颖，广大从事电镀专业的同志不妨一读。

吴载昌

目 录

第一章 绪论	1
第一节 历史之一瞥.....	1
第二节 氧化工艺的地位	2
一、氧化工艺性能良好	2
二、现有无氯工艺尚有差距	3
三、两类镀液的环境效益	3
第二章 镀锌	5
第一节 碱性低氯镀锌.....	5
一、机理	5
二、镀液组成和工艺条件	6
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	7
四、电镀故障与处理	9
五、同类工艺示例	10
第二节 弱酸性无氯氯化物镀锌.....	11
一、机理	11
二、镀液组成与工艺条件	11
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	12
四、镀液配制及含氯镀液转化	15
五、电镀故障与处理	16
六、同类工艺示例	18
七、特点	19
第三节 弱酸性无氯硫酸盐镀锌.....	20
一、机理	20
二、镀液组成和工艺条件	20

三、主要成分的作用和工艺条件的影响	21
四、同类工艺示例	22
五、特点和发展	22
第四节 镀锌层黑钝化工艺	23
一、以银盐为发黑剂的黑钝化工艺	23
二、以铜盐为发黑剂的黑钝化工艺	28
三、同类工艺示例	31
第五节 高防护性能的锌镍合金	31
一、机理	32
二、镀液组成及工艺条件	34
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	35
四、同类工艺示例	41
第三章 镀银	44
第一节 无汞预处理	44
一、机理	44
二、钢铁和铜合金预镀工艺	45
三、镍表面的预镀措施	46
四、其他提高结合力的方法	46
第二节 氰化镀银液	47
一、机理	47
二、镀液组成和工艺条件	47
三、镀液的配制、维护和故障处理	48
第三节 低游离氰镀银工艺	50
一、机理	50
二、镀液组成和工艺条件	50
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	51
四、镀液配制和维护	52
第四节 新颖的防变色工艺	53

一、机理	53
二、防变色工艺过程及处理液组成	55
三、TX 处理液各组分的作用和工艺条件的影响	56
四、TX 防变色处理的工艺性能	58
五、同类工艺示例	58
第四章 镀铜和铜合金.....	61
第一节 酸性光亮镀铜.....	61
一、历史和机理	61
二、镀液组成和工艺条件	62
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	62
四、镀液配制和维护	69
五、常见故障及处理方法	72
六、提高镀液分散能力的措施	72
第二节 电镀仿金镀层	75
一、机理	76
二、工艺流程	78
三、镀液组成和工艺条件	78
四、主要成分的作用和工艺条件的影响	79
五、仿金镀液配制和操作要领	81
六、常见故障及处理方法	83
第五章 镀镍.....	84
第一节 概述.....	84
第二节 双层镍组合和半光亮镍工艺.....	88
一、机理	88
二、双层镍组合	90
三、半光亮镍工艺	93
第三节 三层镍组合和高硫镍、高应力镍、封闭镍工艺.....	99
一、机理	99

二、电镀高硫镍工艺	101
三、电镀高应力镍工艺	106
四、电镀封闭（皱纹镍）工艺	111
第四节 电镀黑镍工艺	122
一、机理	122
二、含锌黑镍工艺	123
三、无锌黑镍工艺	127
第五节 电镀光亮镍铁合金工艺	130
一、机理	131
二、镀液组成和工艺条件	134
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	134
四、镀液配制、亮镍转化及日常维护	142
五、常见故障及处理方法	144
六、双层镍铁及其和封闭镍的组合	145
七、镍铁层退除	146
八、同类工艺示例	147
第六章 镀铬	149
第一节 概论	149
第二节 低铬酸镀铬	150
一、机理	150
二、镀液组成和工艺条件	152
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	152
四、镀液配制及维护	155
五、常见故障及处理方法	156
第三节 三价铬镀铬	157
一、机理	158
二、镀液组成和工艺条件	158
三、主要成分的作用及工艺条件的影响	158

四、镀液配制和维护	162
五、国内研究的类似工艺	163
六、常见故障和处理方法	164
七、优缺点	165
第四节 微孔铬和微裂纹铬	167
第五节 电镀黑铬	168
一、机理	169
二、镀液组成和工艺条件	169
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	169
四、镀液配制和维护	172
五、工艺过程和镀层性能简介	174
六、同类工艺示例	175
第六节 电镀代铬镀层	176
一、机理	177
二、镀液组成和工艺条件	178
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	180
四、镀液配制和维护	181
第七章 镀锡	183
第一节 概述——从热浸锡到电镀锡	183
第二节 常温碱性锡酸盐镀锡	184
一、机理	184
二、镀液组成和工艺条件	185
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	185
四、镀液配制和维护	188
第三节 酸性光亮镀锡	189
一、历史和机理	189
二、镀液组成和工艺条件	190
三、主要成分的作用和工艺条件的影响	191

四、镀液配制和维护	194
五、常见故障和处理方法	196
六、同类工艺示例	197
第八章 塑料基体上的电镀	198
第一节 概述	198
一、塑料电镀的发展	198
二、塑料电镀的关键	199
三、塑料种类和成型工艺的影响	199
四、塑料件的镀层	201
第二节 ABS塑料的表面金属化	202
一、表面去油	203
二、粗化处理	205
三、敏化处理	213
四、活化处理	217
五、胶体钯直接活化处理	220
六、金属的催化化学沉积	224
七、常见故障及处理方法	232
第三节 聚丙烯塑料电镀	235
一、普通级聚丙烯塑料电镀	236
二、改性聚丙烯塑料(电镀级PP)电镀	236
三、导电聚丙烯塑料电镀	238
第四节 环氧基塑料电镀	239
一、普通环氧基塑料粗化	240
二、无机填料改性环氧基塑料粗化	240
第五节 聚氯乙烯塑料电镀	241
一、电镀级PVC塑料改性共混工艺	242
二、电镀工艺	243
第六节 鲜花电镀	244

一、KSG 树脂定型工艺	244
二、ABS 糊状树脂定型工艺	246
三、常规电镀	247
第九章 选择性电镀	248
第一节 刷镀	249
一、机理	249
二、操作方式和设备	251
三、刷镀的各类溶液	253
四、工艺过程	260
第二节 采用激光技术的选择性电镀	265
一、机理	265
二、工艺过程	265
第十章 控制电镀工艺的试验槽	269
第一节 霍尔试验槽及其改型	270
一、槽子结构和试验装置	270
二、试验方法	271
三、阴极电流分布	275
四、一般可控制的工艺参数	277
第二节 泰纳槽	278
一、槽的结构和试验装置	278
二、试验方法	280
三、阴极电流分布	280
四、分散能力计算	282
五、泰纳槽的主要优点	285
第三节 狹缝试验槽	285
一、槽的结构和试验装置	286
二、试验方法	287
三、阴极电流分布	287

第一章 緒論

第一节 历史之一瞥

电镀已经进入社会生活的每一个角落，人们的衣、食、住、行都和电镀有着广泛的联系。

电的应用使电镀应运而生。19世纪初，发明了伏打电池，几乎同时，L.Brugnatelli 报道了镀银。然而，直到1840年才由 Elkington 正式获得镀银专利(英国专利8447)，从电镀银工艺的应用中可以看出电镀作为崭新的表面处理工艺，其突破是不容易的。从镀银开始人们逐渐地研究、试验了各种单金属和合金电镀。早期的镀液很不稳定，只能得到粗劣的镀层。通过近百年的研究，在找到合适的金属盐、络合剂、导电盐、缓冲剂、添加剂以及适宜的工艺条件以后，镀层质量才有了提高。

目前，电沉积单金属的种类有锌、镉、铜、镍、铁、铬、银、金、锡、铅、铟、钴、钌、铑、铂、锇、钯、铝、铍、镁、钙、铕、铈、铼、钇、钐、铀、钍、镎、钚等，这些金属中有好多不是用来作镀层的，其中还有不少金属无法从水溶液中得到，而只能从非水溶剂组成的电解液或熔盐浴中电沉积，至于电沉积合金的种类更是五花八门，不胜枚举。

两次世界大战以后开始的第三次产业革命以及20世纪60年

代后期出现的世界性技术爆炸，促进了电镀工艺向低能耗、低物耗、低污染、高质量、高效率方向迅速发展。

本书只是将常用镀种的电镀新工艺，包括已经生产实践证明而行之有效的工艺，以及国内外正在研究、完善而确有发展前途的新方法，介绍给广大读者，仅供参考。

第二节 氯化工艺的地位

氯化物作为电镀溶液的络合剂已有一百多年的历史，剧毒的氯化物之所以能在主要镀种的镀液中长期占据统治地位，究其原因有以下几点：

一、氯化工艺性能良好

氯化物与不少金属有极强的络合能力，现以常见的锌、铜为例。

其络合物的不稳定常数见表 1—1。

几种锌铜络合物的不稳定常数比较

表 1—1

金 属	络 合 物	络合物形式	不稳定常数K _i
锌Zn	氨(NH ₃)	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	3.4×10^{-10}
	焦磷酸盐(P ₂ O ₇ ⁴⁻)	Zn(P ₂ O ₇) ₂ ⁶⁻	3.4×10^{-7}
	氨三乙酸(NTA ³⁻)	Zn(NTA) ⁻	3.5×10^{-11}
	氯化物(CN ⁻)	Zn(CN) ₄ ²⁻	1.3×10^{-17}
铜Cu	氨(NH ₃)	Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	2.14×10^{-13}
	焦磷酸盐(P ₂ O ₇ ⁴⁻)	Cu(P ₂ O ₇) ₂ ⁶⁻	1.0×10^{-9}
	氨三乙酸(NTA ³⁻)	Cu(NTA) ⁻	2.1×10^{-13}
	氯化物(CN ⁻)	Cu(CN) ₄ ³⁻	5.0×10^{-32}

由表可见氰化络合物的不稳定常数远比其他络合物小。

络合物的不稳定常数越小，镀液中简单阳离子（或水合阳离子）浓度就越低，络离子放电所需能量越大，还原速度越慢。所以不论阴极反应是以简单阳离子（或水合阳离子）进行，还是由络离子直接还原，氰化镀液的阴极极化和极化度都比较高，镀液的性能和镀层质量都比较好。

其次，由于氰化物分子小以及某些目前尚未完全清楚的原因，氰化镀液对基体表面有相当强的活化能力，在氰化镀液中镀件易于获得结晶细致、结合力良好的镀层。

二、现有无氰工艺尚有差距

在所有使用氰化物的镀种中，镀锌约占总容量的70%左右，它也是无氰工艺研究和使用得最多的镀种。

用于生产的无氰镀锌工艺中，锌酸盐镀液的镀层有脆性（厚锌层更甚），不易得到纯白色钝化膜，而且镀液分散能力比氰化镀液差，电镀前后处理和维护管理要求严格。铵盐镀液除了不同程度地存在上述弊病以外，还存在钝化膜容易变色及设备严重腐蚀等问题。无氯氯化物镀液也存在腐蚀设备、操作温度升降引起光亮剂作用变化等缺陷。

至于以焦磷酸钾镀铜为代表的焦磷酸盐无氰电镀工艺，除了钢铁零件需要预镀以外，随着电镀过程中正磷酸盐的积累，操作电流密度会大大降低，以至达到丧失实用价值的地步。

三、两类镀液的环境效益

物质的毒性和其对环境的影响并不完全一致。毒性是指一定量的物质对生物（包括人）的危害，而物质对环境的污染还

与它在环境中(水、空气、土壤等)的稳定程度、蓄积程度有关。

氰化物进入环境会引起生物急性中毒，因此必须处理，严禁直接排放。但是氰化物化学稳定性低，不易积累；氰络离子在低浓度废水中容易解络，它对废水中其他污染物(如金属离子)治理的影响较小，而且氰化物的治理工艺研究较多也比较成熟。

无氰镀液中的化学物质相对于氰化物来说，毒性低些，但它们对环境的影响却要认真分析。以铵盐镀锌为例，氨和氨三乙酸的存在使废水中的其他金属离子处于稳定的络合状态，因而用一般的处理方法不能将这些金属分离。氨三乙酸还被美国环保局确定为弱致癌物质。添加剂硫脲的威胁也很大，日本学者认为硫脲是高毒级物质且致癌性强。氨三乙酸、硫脲等结构又十分稳定，目前尚未研究出比较有效的治理方法。

从以上分析看，近期内由无氰电镀工艺来全部代替氰化电镀工艺还存在不少困难，氰化电镀工艺对某些工业来说，还是必不可少的。为此，要加强氰化工艺的研究，尽量用中、低氰电镀工艺来代替传统的高氰工艺。

在研究无氰电镀的同时还应当注意不含或少含络合剂的工艺研究，谨防在治理污染过程中引入新的化学毒物。