

电 镀 原 理 与 工 艺

主编 任广军

东北大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

电镀原理与工艺/任广军主编. —沈阳: 东北大学出版社, 2001.1

ISBN 7-81054-582-5

I. 电… II. 任… III. ①电镀-原理-高等学校-教材 ②电镀-工艺-高等学校-教材
IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 76693 号

内 容 提 要

本书主要介绍了金属电沉积原理、镀前处理和电镀工艺。工艺部分包括单金属及合金、特种镀膜技术、非金属材料电镀方法、黑色及有色金属的转化膜处理。

本书是高等学校应用化学专业的教材, 也可供相关专业的教师、学生及科学技术人员参考。

©东北大学出版社出版

(沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号 邮政编码 110006)

电话: (024)23890881

传真: (024)23892538

网址: <http://www.neupress.com> E-mail: neuph@neupress.com

北宁市印刷厂印刷

东北大学出版社发行

开本: 787mm×1092mm 1/16

字数: 415 千字

印张: 16.625

印数: 1~1000 册

2001 年 1 月第 1 版

2001 年 1 月第 1 次印刷

责任编辑: 孟 颖

责任校对: 张淑萍

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

定价: 32.00 元

前 言

本书是按应用化学专业《电镀原理与工艺》课的教学大纲要求编写而成的。本书既可作为高校应用化学专业学生的教科书,也可作为相关专业师生及各类工程技术人员学习的参考书。

电镀是一门应用性很强的学科。为了培养学生从事技术开发与生产的工作能力,本书内容的选取立足于生产实践,系统而详细地介绍了金属电沉积的基本原理,镀前处理方法,工业上应用的各金属镀种和转化膜处理工艺,并着重分析了镀液成分的作用机理和镀层质量控制。对近几年发展起来的新技术以及正处于研究阶段的新领域也进行了介绍。每章都列有复习思考题,以利于学生加深理解。

本书第四、五章由周琦同志编写,其余各章由任广军编写并负责主编全书。沈阳工业学院陈鸿海教授对本书进行了悉心审阅,特此表示衷心感谢。

由于编者学识水平有限,书中缺点、错误在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

1999年10月

目 录

前 言

1 绪 论	1
1.1 电镀在国民经济中的意义	1
1.2 电镀层的分类及选用原则	2
1.3 电镀工业的发展概况及展望	5
复习思考题	7
2 金属的电沉积	8
2.1 电镀溶液	8
2.2 金属沉积的电极过程	10
2.3 金属的电结晶	14
2.4 镀层的组织和结构	17
2.5 电解液对沉积层结构的影响	20
2.6 电解规范对沉积层结构的影响	31
2.7 析氢对镀层的影响	34
2.8 阳极过程	34
复习思考题	36
3 电解液的分散能力	38
3.1 基本概念	38
3.2 电解液分散能力的数学表达式	38
3.3 影响电流和金属在阴极表面分布的因素	41
3.4 电解液分散能力的测量	45
3.5 电解液的覆盖能力	46
3.6 赫尔槽和特纳槽试验	49
复习思考题	52
4 金属制件的镀前处理	53
4.1 镀前预处理的重要性	53
4.2 粗糙表面的整平	55
4.3 除 油	57
4.4 浸 蚀	61
4.5 抛 光	66
4.6 制定表面预处理工艺流程的原则	69
复习思考题	70
5 镀 锌	71
5.1 概 述	71

5.2	氰化物镀锌	72
5.3	锌酸盐镀锌	74
5.4	氯化钾(钠)镀锌	77
5.5	锌镀层的镀后处理	80
	复习思考题	86
6	镀 镉	87
6.1	概 述	87
6.2	氰化物镀镉	87
6.3	无氰镀镉及代镉工艺	90
	复习思考题	93
7	镀 铜	94
7.1	概 述	94
7.2	氰化物镀铜	94
7.3	硫酸盐镀铜	98
7.4	焦磷酸盐镀铜	104
	复习思考题	107
8	镀 镍	108
8.1	概 述	108
8.2	镀暗镍	109
8.3	镀光亮镍	114
8.4	镀多层镍	120
8.5	镀缎面镍和镀黑镍	124
	复习思考题	127
9	镀 铬	128
9.1	概 述	128
9.2	镀铬原理	129
9.3	镀铬电解液成分和工艺条件	133
9.4	镀铬工艺	138
9.5	镀铬溶液的杂质影响及维护	144
	复习思考题	146
10	镀 锡	147
10.1	概 述	147
10.2	碱性镀锡	148
10.3	硫酸盐光亮镀锡	151
	复习思考题	154
11	镀银和镀金	155
11.1	镀 银	155
11.2	镀 金	162

复习思考题	166
12 电镀合金	167
12.1 概 述	167
12.2 电镀合金原理	168
12.3 电镀铜锡合金	176
12.4 电镀铜锌合金	181
12.5 电镀其他合金	185
复习思考题	188
13 特种镀膜技术	189
13.1 复合镀	189
13.2 脉冲电镀	194
13.3 刷 镀	199
复习思考题	207
14 化学镀及非金属材料电镀	208
14.1 化学镀镍	208
14.2 化学镀铜	217
14.3 非金属材料电镀	221
复习思考题	226
15 钢铁材料的磷化与氧化	227
15.1 钢铁材料的磷化	227
15.2 钢铁材料的氧化	234
复习思考题	239
16 铝及铝合金的氧化	240
16.1 铝及铝合金阳极氧化膜的形成机理	241
16.2 铝及铝合金阳极氧化	245
16.3 铝及铝合金硬质阳极氧化	249
16.4 氧化膜的着色与封闭	252
复习思考题	257
主要参考资料	258

1 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”叫电镀层。镀层可以是锌、铜、金、银等单金属,也可以是铜-锡、铜-锌-锡等二元或三元合金。经过电镀可以改变原材料表面的外观和各种物理化学性质,如耐蚀性、耐磨性、焊接性、电性能、磁性等,而零件内部仍可保持原有的冶金及机械性能。所以,电镀是一种表面加工技术。

表面加工技术有很大的灵活性,可以根据具体的要求施加某种镀层而达到各种工艺技术要求的要求,使金属材料的应用范围得到扩大,所以电镀已广泛进入各种工业生产及科学研究的领域(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),在国民经济中有重大意义。概括起来,进行电镀的目的主要有三点:

- 1)提高金属的耐腐蚀能力,赋予制品与零件表面装饰性的外观;
- 2)使制品和零件表面具有某种特殊的功能,例如提高耐磨性、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;
- 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用的电镀层数量很大。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,那么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。人们知道,腐蚀的后果并不只限于材料的浪费,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,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)。在现代工业中已不仅要求镀层有防护性而且要有良好的装饰性,达到美化的目的。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作用。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不可分的。

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。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,就可以满足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,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。当前,电镀不仅是防护与装饰的重要手段,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,可使结构材料的性能大大地得到增强。通过电沉积制备这种复合结构材料,通常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,经电铸形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。与其他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,进一步发展为可以独立完成一定产品的制备,使电镀技术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,又要厉行节约。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。总之,只要充分发挥其特点和长处,经过大量的科学实践,电镀工业就一定能在我国的经济发展中做出更大的贡献。

1.2 电镀层的分类及选用原则

1.2.1 电镀层的分类

镀层的分类可采用三种形式。

1) 按照镀层的应用分类

(1) 防护性镀层 主要有镀锌层。在一般性大气中锌有很好的耐蚀性能,钢铁零件均采用镀锌进行防护,用途广泛,生产量很大,约占电镀总产量的 50% 以上。镉镀层在潮湿和海洋性大气中的防护性能优于锌镀层,有较低的氢脆性,适用于高强度钢电镀,在航空、航海工业中应用较多。锡镀层对多种有机酸有很好的耐蚀性,而且许多锡的化合物对人体无害,大量用于食品加工工业。含锡量为 10%~15% 的铜锡合金镀层有很好的防护能力,常用于镀铬的底层。锌镍合金镀层是近年发展起来的新工艺,有较高的耐蚀性,可用于严酷的腐蚀环境,目前在生产上已有一些应用。

(2) 防护-装饰性镀层 现代工业要求镀层不仅有很好的防锈能力,还要有很好的装饰性,因此防护-装饰性镀层在电镀工业中占重要地位。如铜-镍-铬系镀层的外层是微带蓝色的光亮铬,有很好的装饰性,为了提高耐蚀性先在基体材料上镀铜和镍层做底层。这是使用历史比较悠久的工艺,在仪器仪表、汽车、自行车工业中大量使用。黑铬及黑镍镀层,具有均匀乌黑的色泽,用于光学仪器、照相设备中。含 25%~30% 锌的铜-锌合金镀层有美丽的金黄色,又称仿金镀层,广泛用于装饰。

近几年研究成功了多种金属镀层的染色和着色方法,为获得防护-装饰性镀层提供了多种途径。

(3) 耐磨和减摩镀层 耐磨镀层是给零件镀一层高硬度的金属以增加它的抗磨损能力,延

长使用寿命。在工业上对许多直轴或曲轴的轴颈、压印辊的辊面、发动机的汽缸和活塞环、冲压模具的内腔、枪和炮管的内腔等均镀硬铬,使它的显微硬度高达 1 000 左右。另外,对一些仪器的插拔件,要求既具有高的导电能力,又具有耐磨损,常要求镀硬银、硬金、铑等。

减摩镀层多用于滑动接触面,在这些接触面上镀上韧性金属(减摩合金),能起润滑作用,从而减少了滑动摩擦。这种镀层多用于轴瓦、轴套上,以延长轴和轴瓦的使用寿命。作为减摩镀层的金属有锡、铅锡合金、铅钨合金、铅锡铜及铅锡铋三元合金。

(4)电性能镀层 对于导电性要求较高的电器元件,要求镀银、金、铑等导电性较好的镀层。镀银层应防止氧化,以免增加接触电阻。金的化学稳定性好,导电性能良好,但成本较高,常用金-银、金-铜等金基合金代替,也有很好的效果。

(5)磁性能镀层 在录音机及电子计算机等设备中,所用的录音带、磁环线、磁鼓、磁盘等存储装置均需磁性材料。目前多用电镀法来制造磁性材料。作为镀层材料主要以具有磁性的铁族元素为主,软磁性镀层可采用镍-铁、铁-钴等合金,硬磁性镀层可采用钴-磷、钴-镍、钴-镍-磷等三元合金。

(6)可焊性镀层 用于电子产品提高焊接性能的镀层以锡-铅合金为最多,焊接点的表面质量与含铅量有很大关系,含铅量在 30% 以下时焊点光亮,含铅量超过 40% 的焊点无光。另外,也可以采用镀铜、镀锡、镀银提高焊接性。

(7)耐热镀层 许多长期在高温下工作的零部件,如喷气发动机的转子叶片、机轴、轧辊等,需要采用耐高温材料进行防护,防止高温下的热蚀。可以镀镍、铬以及镍基或钴基复合镀层,也可以采用电镀-渗镀联合处理的方法得到耐高温镀层。

(8)修复用镀层 有些大型机械零件,如火车、汽车、石油机械上的大轴、曲轴、印染机上的压辊等,磨损以后可采用电镀进行修复,减少浪费。尤其是刷镀技术的发展,可以不拆卸加工,使修复性电镀增多。作为修复用的主要是镀铁、镀铬等耐磨性较好的材料。

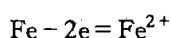
以上几项是应用最多的镀层,此外还有一些特殊功能的镀层。如为了防止局部渗碳进行保护可以镀铜;为了增加钢铁零件与橡胶的粘结力可用铜-锌合金做底层;为了增加反光能力常镀铬、银、高锡青铜;为了消光而镀黑铬或黑镍,等等。

2) 按照基体金属和镀层的电化学性质分类

按照基体金属和镀层的电化学性质,可把镀层分为两大类,即阳极性镀层和阴极性镀层。前者如铁上镀锌;后者如铁上镀锡。这种分类对镀层选择和金属组件的搭配是十分重要的。

所谓阳极性镀层,就是当镀层与基体金属构成腐蚀微电池时,镀层为阳极而首先溶解。这种镀层不仅能对基体起机械保护作用,而且能起电化学保护作用。就铁上镀锌而言,在通常条件下,由于锌的标准电位比铁的负($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.76$ 伏, $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.44$ 伏),当镀层有缺陷(针孔、划伤等)而露出基体时,如果有水蒸气凝结于该处,则锌铁就形成了如图 1-1(a)所示的腐蚀电池。此时锌作为阳极而溶解, $\text{Zn} - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$, 而铁作为阴极,可能是 H^{+} 于其上放电而析出 H_2 气,也可能是 O_2 分子在该处还原。铁并未遭受腐蚀。我们把这种情况下的镀层叫做阳极性镀层。从防止黑色金属腐蚀的角度看,应尽可能选用阳极性镀层。

所谓阴极性镀层,就是镀层与基体构成腐蚀电池时,镀层为阴极。这种镀层只能对基体金属起机械保护作用。例如,在钢铁基体上镀锡,当镀层有缺陷时,铁锡就形成了如图 1-1(b)所示的腐蚀电池,锡的标准电位(-0.14 伏)比铁正,它是阴极,因而腐蚀电池的作用将导致铁的阳极溶解。



这时, H^+ 离子或 O_2 分子的还原, 在作为阴极的锡上发生。这样一来, 镀层尚存, 而镀层下面的基体却逐渐被腐蚀坏了。这类镀层就是阴极性镀层。只有在它完整无损(连针孔都没有)时, 才对基体有机械保护作用。一旦镀层被损伤, 它不但保护不了基体, 反而加速了基体的腐蚀。

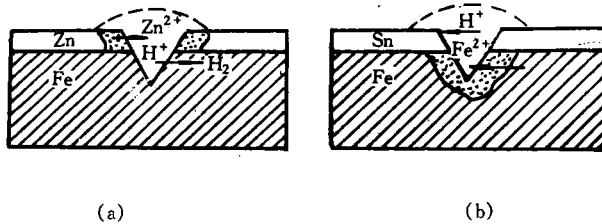


图 1-1 阳极镀层与阴极镀层

必须指出, 金属的电极电位随介质与工作条件的不同而发生变化, 因此, 镀层究竟是阳极性镀层, 还是阴极性镀层, 需视它所处的介质和环境而定。锌对铁而言, 在一般条件下是典型的阳极性镀层, 但在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 的热水中, 锌的电极电位却变得比铁正, 因而成为阴极性镀层。再如锡对铁而言, 在一般条件下是阴极性镀层, 但在有机酸中却成了阳极镀层。

值得注意的是, 并非所有比基体金属电位负的金属都可以用作防护性镀层。如果镀层在所处的介质中不稳定, 它将迅速被介质腐蚀, 因而失去了对基体的保护作用。锌在大气中是黑色金属的防护性镀层, 就是由于它既是阳极性镀层, 又能形成碱式碳酸锌 $[\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2]$ 保护膜, 因而很稳定。但是在海水中, 锌对铁而言, 虽仍为阳极性镀层, 但由于它在氯化物溶液中很不稳定, 很快被破坏, 从而失去了对基体金属的保护作用。所以, 海洋仪表都不能单独使用锌镀层来防护, 而用镉层或代镉镀层较好。

3) 按照镀层的组合形式分类

镀层的组合形式可分为三类。一类是简单结构, 在基体金属上只镀单层镀层, 这是最简单的形式, 如钢铁上镀锌、镉等。第二类是组合镀层。这是由几层相同金属(如暗镍、半光亮镍、光亮镍)或不同金属(如铜、镍、铬)层叠加而成的多层镀层。第三类是复合镀层。这种由固体微粒(在镀液中不溶的无机或有机物质)均匀地分散在金属中而形成的镀层(如 Ni-SiC , $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 等), 具有高耐磨、高耐蚀性能, 在功能材料和结构材料的开发应用中, 有很重要的意义。

1.2.2 电镀层选择原则

在选择镀层时除考虑镀层的应用性质以外, 还应考虑加工工艺及成本等问题。为此, 提出以下几点选择依据。

1) 零件工件环境及要求

绝大多数零件的镀层要有良好的防护性, 环境因素是金属材料发生腐蚀的根本条件, 如大气成分(一般性大气、工业性大气、海洋性大气)、工作温度、湿度、介质性质、力学条件等, 所以环境因素是选择镀层首先应考虑的问题。与此同时是电性能、磁性能等特定的功能性。

2) 零件材料的种类和性质

基体材料的种类和物理、化学性质对选择镀层的种类和结构有很大影响, 如钢铁材料在一般性大气中的防护镀层应采用镀锌层、阳极性镀层、简单结构。钢铁零件的防护-装饰性镀层应选用铜-镍-铬多层结构, 由于铜、镍、铬相对于钢铁都是阴极性镀层, 要求镀层应有较小的孔隙率及适当的厚度。而且还应根据材料的种类如一般钢铁、不锈钢、铝合金、锌合金等, 选用与

其相适应的前处理工艺,才能获得与基体结合良好的镀层。

3)零件的结构、形状及尺寸公差

结构复杂或带有深孔的零件,应选用覆盖能力及分散能力良好的镀液,否则在凹洼或深孔的表面镀不上镀层,或镀层不均匀。如氰化镀锌和铵盐镀锌的分散能力优于硫酸盐镀锌,更适合于复杂结构零件的电镀。对于细管零件,一般情况下管子内壁很难得到完整的镀层,如果采用化学镀的方法,能很好地解决这一问题。对于尺寸公差较小,要求严格的精密零件必须采用性能良好的薄层。

4)不同金属零件相互接触的状况

在机械设备和仪器仪表中,不同材料的零件相互接触或组合是普遍存在的。两种金属相互接触时由于存在电位差,在腐蚀环境中就会出现电偶腐蚀。因此零件的镀层不仅要考虑自身的防护性,还要使接触电位差尽量减小,以降低腐蚀电流,提高防护能力。

5)镀层的性能及使用寿命

镀层可以改变基体材料的表面性质,可以延长零件的使用寿命,但并不是“绝对的”、“永久的”。尤其是防护性镀层,经过一定的时间仍需要进行修复或更换,因此选用镀层的性质与寿命要和零件的具体要求相适应,满足预期的目的,使零件在使用期间能够安全、可靠地服役。

1.2.3 镀层应具备的基本条件

零件进入镀液进行电沉积,并非都能得到良好的镀层,对于具有应用价值的镀层必须具备以下基本条件:第一,镀层与基体金属有牢固的附着能力并达到一定的结合强度,能够承受外力的作用不使镀层破坏。第二,镀层对基体能够完整地覆盖,且基本均匀,因为即使镀层出现局部的缺陷,也能显著地降低防护效果。第三,镀层的组织致密,孔隙率低,要有适当的厚度,能有效地阻挡外界介质对基体金属的腐蚀,提高防护能力。第四,各种功能性镀层必须达到一定的指标,才能为合格的镀层,同时也应具有较好的外观质量,不允许有明显的针孔、麻点、划伤等缺陷存在。

1.3 电镀工业的发展概况及展望

在国外,最先公布的镀银文献是1800年,由意大利布鲁纳特利(Brug-natelli)教授提出的。大约在1805年,他又提出了电镀金。到1840年,英国的埃尔金顿(Elkington)提出了氰化镀银第一个专利,并用于工业生产,这是电镀工业的开始。他提出的镀银电解液和现在的相同。人们常说氰化物电镀到现在已有一百多年历史,所指的就是从1840年开始的。在同年,雅柯比(Jacobi)提出在酸性溶液中电铸铜的第一个专利。1843年,酸性硫酸铜镀铜用于工业生产,同年R.博特杰(R.Bottger)提出了镀镍。1915年用酸性硫酸锌对钢带进行镀锌,1917年普洛克特(Proctor)提出了氰化物镀锌。1923~1924年C. G. 芬克(C. G. Fink)和C. H. 埃尔德里奇(C. H. Eldridge)提出了镀铬的工业方法。从而使国外的电镀工业逐步发展成为完整的工业体系。

我国电镀工业是如何开始的无据可查,但是,其发展史大致可分为两个阶段:一是解放前(1949年以前),一是解放后至现在。

解放前我国的电镀工业几乎是一个“空白”,少数沿海城市仅有的几个电镀作坊,也多数为外国资本家所控制,技术保密,生产落后,工人劳动环境恶劣,只能为一些日用小商品的生产服

务。

新中国成立之后,电镀工业迅速地发展起来。在大型的汽车和拖拉机制造厂、船舶制造厂、机车车辆厂、无线电电子工厂、飞机及仪表制造厂、兵器、导弹和卫星制造厂等都设有电镀车间,并且还新建了很多专业电镀厂。与此同时,还成立了相应的研究所和设计室,在高等学校也设立了相应的专业。各个工业部都制订了自己的电镀标准,并成立了情报站和交流网,各有关省市成立了电镀学会或协会,1984年中国电镀协会成立。这就加强了电镀技术情报的交流。

新中国成立后,特别是改革开放的20年来,我国的电镀工业得到了很大的发展。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20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。

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。由通常在钢铁和铜等基体材料上电镀,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,还可将金属层镀到玻璃、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),不仅提高了产品质量,还改善了繁重的抛光劳动。为了解决环境污染问题,近年来在向镀液无毒和低毒化方向发展,取得了相当大的成绩,如无氰或低氰电镀、低铬酸镀铬、低铬酸钝化等一些新工艺配方已投入使用。为了提高镀层的防护性能,高耐蚀性双层镍、三层镍等许多新工艺也相继出现。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。

在新工艺设备研制方面,出现了脉冲镀、刷镀等专用设备。在电镀设备的更新,自动化生产线的应用以及废水处理方面都取得了很大成就。如今,我国随着世界工业前进的步伐在迅速发展着,先进的科学研究和生产技术不断向电镀工业提出更高的要求。

1) 提高镀层性能

改善和提高镀层性能是镀层研究的长远方向,更着重于防护性、装饰性及其他功能性镀层方面。镀锌是防护性电镀的重要镀种,工艺更新的速度较快,80年出现的氯化钾镀锌克服了锌酸盐及铵盐镀液的缺点,被誉为是一种优良的新工艺,预计在今后不断的完善过程中会有更大发展。用于更严酷腐蚀条件下的锌基合金以及锌基合金与锌组成的双层结构的高耐蚀性镀层会有更多的研究,如锌-铁(10%~12%)、锌-镍(10%~15%)、锡-锌(25%~30%)合金等。有资料报导,以锌-镍合金为底层($2\mu\text{m}$)、锌为面层($8\mu\text{m}$),双层总厚度为 $10\mu\text{m}$ 时的耐蚀性相当于 $35\mu\text{m}$ 的单层锌,可用于潮湿及海洋性气候并取代镀铬层。

目前装饰性镀层仍以铜-镍-铬系为主,约占装饰性电镀生产的一半。今后会向多色彩镀层发展,除传统的镜面光亮镀层之外,将增加柔和、淡雅的色调,如仿古色、仿金色、茶色、黑褐色等。在镀覆技术上将采用彩色电镀、离子镀、金属着色等多种工艺方法。为了节省金属材料,将以镍-铁合金取代镍层,以轻金属和非金属材料取代黑色金属的装饰性镀层得到发展。

在其他功能性镀层方面,对耐磨、减摩、可焊性镀层的研究已有一些基础,但对高导电性、磁性、耐高温氧化镀层的研究不多。主要是以研究合金及复合镀层为主,因为电镀法可以获取

用热融法不能冶炼的合金,得到比热融合金性能更好的防护材料。如镍-磷合金、镍-钴合金以及镍-MoS₂ 复合镀层等具有很好的机械性能。

2) 新工艺应用的推广

脉冲电镀是 80 年代发展起来的新技术,以脉冲电源代替常规的直流电源,主要优点是提高镀层质量,减薄镀层厚度。用于镀金、镀银、镀铬,可节约贵金属,有很大的经济意义。但是就我国如此众多的电镀工厂而言,推广使用还不够多,同时还应向脉冲阳极氧化、脉冲电铸、脉冲电抛光、脉冲清洗等方面开发并应用于大生产。

刷镀也是 80 年代用于工业的新技术,是借助饱含电解液的镀笔在零件表面刷涂获得镀层的,不需要使用镀槽,所以机械设备可在不拆卸的情况下进行局部电镀。刷镀也是一种高效率电镀,沉积速度远远高于普通电镀,适用于大型机械的维修,进行现场施工,尤其在国防机械方面已收到良好效果,将进一步推广。

3) 新工艺技术的开发

非晶态金属具有无晶界、位错、偏析和各向异性等性质,是理想的微观结构均匀材料。由于金属冶金性质与多晶态金属的不同,而且有许多独特的优点,不仅在耐腐蚀性和机械性能方面优于普通金属镀层,还具有高透磁率和超导性,是未来的理想材料。而电镀法制取非晶态比其他方法的工艺简单,容易制取,耗能量低,所以近年来对非晶态电镀的研究非常活跃。电镀非晶态合金镀层的基体金属是镍、钴、铁、铬、钨、钼等,合金元素为磷、钼、钨、氢等,比化学法镀非晶态的种类多。但在工业上已经应用的数量不多,有待进一步向工业生产推进。

4) 其他方面

常温镀铬、常温发黑、低温镀铁等新工艺已有一些研究,不仅可以简化工艺,更重要的是在节能方面有很大意义。三价铬电镀的研究在于彻底消除六价铬电镀的污染。

在研究新镀层、新工艺的同时,也应包括对电镀溶液和镀层性能的检测方法和设备的研究,以促进电镀工业全面发展。

复习思考题

1. 电镀的研究与生产对我国现代化建设的意义如何?
2. 镀层是如何分类的? 怎样选择使用?
3. 何为阳极性镀层、阴极性镀层?
4. 以防护性镀层为例,说明镀层应具备哪些条件?

2 金属的电沉积

金属的电沉积是指在直流电的作用下,电解液中的金属离子被还原,并沉积到零件表面形成具有一定性能的金属镀层的过程。生产上应用的电镀溶液主要是水溶液,在特殊情况下也可以采用有机溶液或熔融盐。本章所采用的电镀溶液均为水溶液。

但是并非所有金属离子都能在水溶液中进行电沉积,因为金属离子在其水溶液中具有一定的平衡电位,当阴极达到平衡电位并获得一定过电位,即达到析出电位时,金属离子才能沉积。而水溶液中具有多种离子,其中对金属离子还原影响最大的是氢离子。所以金属离子是否能够被还原,不仅决定于本身的电化学性质,也决定于与氢离子还原电位的相对关系。如果金属离子还原电位比氢离子还原电位更负,则电极上大量析氢,金属沉积很少。在周期表的70多种金属元素中,约有30多种可以在水溶液中沉积。表2-1区域1中的元素不能在水溶液中沉积,如Li, Na, K, Be, Mg, Ca等标准电极电位比氢负得多,很难沉积,即使在阴极上还原,也会立即与水反应而氧化,但能以汞齐的形式沉积。Ti, W等也很难从水溶液中单独沉积出来,但可以和其他元素形成合金,实现共沉积。区域2中的金属可以自水溶液中沉积,越靠右边的金属越易还原。而且交换电流密度较小,Fe, Co, Ni元素的更小,在硫酸盐电解液中Fe与Ni的 i^0 为 10^{-8} A/cm²和 2×10^{-9} A/cm²,在单盐水溶液中就可以得到较好的沉积镀层。区域3金属的电极电位更向正移动,但交换电流密度较大,在硫酸盐溶液中Cd的 i^0 为 4×10^{-2} A/cm², Cu的 i^0 为 3×10^{-2} A/cm²,可以在水溶液中沉积而且析出速度较大,为了获得致密的镀层,常采用络合物溶液。

表 2-1 金属离子沉积的可能性

族 周期	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VI B	VII B	VIII	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VI A	VII A	0
二	Li Be										B	C	N	O	F	Ne
三	Na Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar
四	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	Cu	Zn	Ca	Ge	As	Se	Br	Kr
五	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru Rh Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
六	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	区域 1					区域 2				区域 3					非金属	

2.1 电镀溶液

2.1.1 电镀溶液的组成

任何一种电镀溶液对成分、含量都有一定的要求,各成分之间有合理的组合才能获得良好的镀层,综合各种镀液的成分可归纳为以下几种。但并非每一种溶液都含这些成分,而是根据要求选定的。

1)主盐

主盐是指沉积金属的盐类,如酸性镀铜中的 CuSO_4 ,酸性镀锡中的 SnSO_4 ,这种盐类是简单金属化合物,称为单盐。在氰化镀锌液中的氰锌酸钠,锌酸盐镀锌液中的锌酸钠,这种盐是络合物,也称络盐,所以电镀溶液中的主盐可以是单盐或络盐。

2)络合剂

络合剂作为配体与金属离子形成络合物,改变了镀液的电化学性质和金属离子沉积的电极过程,对镀层质量有很大影响,是镀液的主要成分。常用的络合剂有氰化物,氢氧化物,焦磷酸盐,酒石酸盐,氨三乙酸,柠檬酸等。

3)导电盐

为了提高电镀溶液的导电能力,降低槽端电压,提高工艺电流密度,加入导电能力较强的物质,如镀镍溶液中的 Na_2SO_4 。导电盐不参加电极反应。酸或碱类也可以作为导电物质。

4)缓冲剂

在弱酸碱性镀液中应加入适当的缓冲剂,使镀液有自行调节 pH 值的能力,保持溶液的稳定性。缓冲剂要有足够的数量才有较好的效果,一般加入 $30\sim 40\text{g/L}$ 。如氯化钾镀锌溶液中的硼酸。

5)阳极活化剂

在电镀过程中金属离子是不断消耗的,大多数采用可溶性阳极来补充,使在阴极析出的金属量与阳极溶解量相等,保持镀液成分平衡。加入活化剂能维持阳极处于活化状态,不发生钝化,溶解正常。

6)添加剂

添加剂是用来改善镀液性能提高镀层质量的。加入量很少,一般只有几克范围,但效果非常明显。添加剂的种类很多,能起多种作用。

(1)细化晶粒作用。能改变镀层的结晶状况,细化晶粒使镀层致密,在锌酸盐镀锌液中如果不加添加剂,得到的是海绵状沉积物,加入添加剂以后,镀层致密、细致而光亮。

(2)光亮作用。加入光亮剂并与其他添加剂配合使用,进一步提高镀层光亮度,是装饰性电镀不可缺少的成分。

(3)整平作用。能使基体显微粗糙表面变得平整,提高光洁度。广泛用于装饰性电镀。

(4)润湿作用。可以降低金属与溶液的界面张力,使镀层与基体能更好的附着,使阴极上析出的氢气泡容易脱离,防止生成针孔。

添加剂还有许多其他作用,如提高镀层硬度、降低镀层应力等。添加剂应选择使用,有的添加剂兼有几种作用,在镀液中一般含有 $1\sim 2$ 种添加剂。目前应用的添加剂主要是有机化合物或有机合成物,无机化合物也配合使用。

2.1.2 电镀溶液的类型

目前生产上应用的电镀溶液,主要有单盐溶液和络合物溶液两种类型。

1)单盐溶液

金属离子在镀液中以简单离子(水合离子)的形式存在时称为单盐溶液。如硫酸盐镀铜或镀锡溶液中的 Cu^{2+} , Sn^{2+} 都是简单离子。在铜、锌、锡、铅等金属的单盐镀液中进行电镀时,由于溶液体系的交换电流密度比较大,结晶粗糙、疏松,镀层不致密。必须加入添加剂改善镀液的电化学性质,提高镀层质量。电镀铁、钴、镍也采用单盐溶液,但镀液体系的交换电流密度较

小,极化能力强,能得到细致的结晶组织,镀层致密。在装饰性镀镍溶液中再加入光亮剂和整平剂,可以得到镜面光亮的镀层。

2) 络合物溶液

在镀液中金属离子与络合剂形成络合物并离解成络离子,金属离子存在于络离子中,即称为络合物溶液。如氰化物镀锌络离子为 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、锌酸盐镀锌的络离子为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。如果络合物中的配体只有一个配位原子与金属离子成键,这种配体叫一元配位体,如 OH^- , NH_3 等,当配体中含有两个或两个以上配位原子与金属离子结合时,可以形成环状,配体就像螃蟹的钳一样与离子结合在一起,如氨三乙酸、EDTA等与金属离子形成的络合物称为螯合物。由于络合剂的作用,生成了稳定的络合物,游离金属离子的浓度显著下降,使溶液体系的平衡电位向负方向移动。例如在简单溶液中 Zn^{2+} 浓度为 1mol ,平衡电位 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763\text{V}$,若在氨溶液中形成络离子 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,平衡电位降低, $\varphi_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}} = -1.03\text{V}$,若络合剂采用氰化物,与 Zn^{2+} 有更强的络合能力,平衡电位更负 $\varphi_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Zn}} = -1.26\text{V}$,从数据可以看出络合剂的种类对镀液电化学性质有很大影响。

在络合物各成分的含量中,最重要的是金属离子与络合剂的相对含量。络合剂的含量应在化学计量的基础上再加一定的游离量,目的是使络离子稳定存在。某些镀液中含有两种络合剂,每种含量对镀液性能都有很大影响。目前在生产上应用的络合物镀液主要有如下几种。

(1) 氰化物镀液。以氰化物为络合剂,镀液为强碱性,有镀锌、镀铜、镀银、镀金、镀铜锡合金等镀种。镀层质量优良、操作方法简单,工业上应用的历史很长,但氰化物有剧毒性。

(2) 氢氧化物络合物镀液。主要用于镀锌和镀锡,在强碱性镀液中生成氢氧基络合物,离解为阴络离子 $[\text{Zn}(\text{ON})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。这类溶液一般以氢氧化钠为络合剂,所以又称碱性镀锌和碱性镀锡。对于碱性镀锌应加入适当添加剂,才能得到致密、光亮的镀层。

(3) 焦磷酸盐镀液。焦磷酸盐可以和多种金属络合,应用于镀锌、镀铜、镀锡镍合金,镀液稳定性好,容易控制,但成本较高,国内主要用于镀铜。焦磷酸盐与金属离子络合受溶液pH值影响,不同pH值之下络离子的组成不同,生产上应用的焦磷酸盐镀液,pH为 $7.5\sim 9$,络离子形式为 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 。

除此之外,还可以用酒石酸、氨三乙酸、EDTA等有机酸为络合剂的镀液。有时为了提高镀液的性能将络合剂组合使用,如氯化铵…氨三乙酸镀锌、柠檬酸…酒石酸镀铜等。这时镀液中除有金属离子与一种络合剂形成络离子外,还能与两种络合剂形成混合配位体络离子。

镀铬溶液比较特殊,不包括在以上两类之中。镀铬溶液呈强酸性,主要成分是铬酸,金属离子存在于铬酸根($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 CrO_4^{2-})中,必须含有铬沉积的催化剂如硫酸、氟硼酸等,否则不能镀出镀层。

2.2 金属沉积的电极过程

2.2.1 金属电沉积的基本历程

在电镀时,溶液中的金属离子在阴极还原形成镀层,阳极进行氧化将金属转移为离子,在正常情况下,电镀可以持续进行。但镀层金属从离子态到晶体,需要经过以下主要步骤。

(1) 离子液相传质。金属离子在阴极还原,首先消耗的是阴极附近的离子,溶液本体中的

离子通过电迁移、扩散、对流的形式进行补充,保持溶液中离子浓度均衡。

(2)前置转换。金属电沉积时,溶液内部的金属离子通过传质到达金属表面,是否直接在阴极电化学还原呢?通过研究许多镀液发现,在阴极上还原的金属离子结构与溶液中主要离子(浓度最大的金属离子)的结构形式不同。在还原之前,离子在阴极附近或表面发生化学转化:单盐溶液中水合离子的水化数下降;络盐溶液中络离子的配体发生交换或配体数下降。

(3)电荷转移。是金属离子得到电子的还原过程,但电荷转移不是一步完成,要经过一种中间活性粒子状态。在电场作用下,金属离子首先吸附在电极表面,在配体转移、配位数下降或水化分子数下降过程中,金属离子的能量不断提高,致使中心离子中空的价电子能级提高到与电极的费米能级相近时,电子就可以在电极和离子之间产生跃迁,往返运动的频率很高,机率近于相等。可以认为离子所带电荷仅为离子电荷一半,这种中间活化态的粒子通常称为吸附原子,所以吸附原子是保留着部分水化分子和部分电荷的粒子。继之,失去剩余的水化分子并进入金属晶格,完成电荷转移的全过程。

(4)形成晶体。吸附原子通过表面扩散到达生长点进入晶格生长;或通过吸附原子形成晶核长大成晶体。

这些步骤可以顺序进行,也可以同时进行。在这些步骤中究竟哪一步骤是过程的控制步骤,并最后影响到电沉积的结果,依电沉积的条件不同而不同。在高电流密度下,会由传质步骤引起的浓差极化控制电沉积过程,沉积物往往是粗糙的,甚至是枝状的。这是电镀应用中所不希望的。前置转化步骤对有些电沉积过程存在,对有些电极过程不存在。电荷传递步骤是电沉积过程必须经过的步骤,而且是完成金属电沉积过程的重要步骤,即金属离子如何放电以及表现出的电化学极化特征。由于金属离子放电迟缓而引起电化学极化时,镀层结晶是细致的,分布也均匀。表面扩散(或形核)和形成晶体均属电沉积过程的结晶步骤,直接影响沉积层中晶体的生长过程和沉积层的结构,因此研究电沉积过程,有相当重要的意义。

从以上分析可以看出:金属电沉积过程包括两个内容,一是金属离子的放电过程,二是结晶过程,本节讨论第一个问题。

2.2.2 单盐镀液中金属电沉积过程

单盐镀液中沉积金属离子的浓度一般较高,如果不是使用太高的电流密度,即在低于极限电流密度的不太高电流密度下,一般不会引起浓差极化。也就是说在正常情况下,液相传质步骤不会引起电极极化。对金属离子的还原过程则可能有两种情况,一种是放电过程不引起电化学极化,例如铜、锌、镉等铜分族及铜分族以右的金属(见图2-1)。对这类金属的电极体系一般都有较大的交换电流 i^0 。电极反应以比较高的速度进行,例如 Cu/Cu^{2+} (1mol CuSO_4) 体系, $i^0 = 9\text{A}/\text{cm}^2$; Zn/Zn^{2+} (1mol ZnSO_4) 体系, $i^0 = 8 \times 10^{-2}\text{A}/\text{cm}^2$ 。一般从这些金属的简单盐溶液中得到的镀层,结晶粗大,结构不

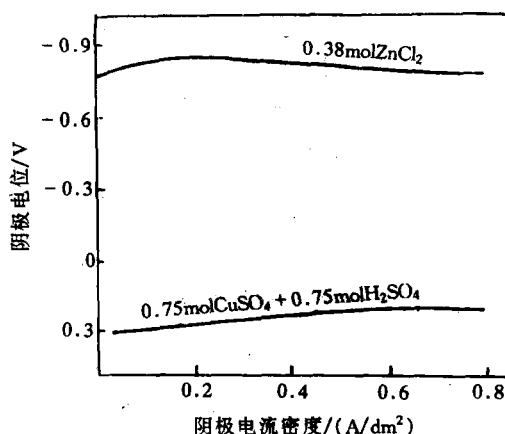


图 2-1 铜和锌单盐溶液的阴极极化曲线