

电 刷 镀 溶 液 的 配 制 与 使 用

李灿权 刘桂珍 编著

沈 阳 出 版 社

1991年·沈阳

前 言

电刷镀技术是“六五”和“七五”期间国家重点推广的新技术项目之一，“八五”期间将继续推广应用。这一技术从1979年引入我国以来，已发挥了很大作用，取得了显著的经济效益。

电刷镀技术作为机械维修的新方法已广泛应用于机车、汽车、拖拉机、叉车、车床、模具、舰船、飞机、印刷电路、矿山机械、文物修复和工艺品装饰等方面，由于它具有设备简单、操作方便、工艺灵活、成本低、效益高等特点，已成为维修机械的“神奇医术”。随着这一技术的推广应用，电刷镀技术已不仅用于修复，也越来越成为新型的表面强化技术，并将在表面技术领域发挥更大作用。

八十年代初，我们从查阅美国专利入手，作为科研课题研究了这一技术，并研制了表面预处理和电刷镀镍和电刷镀铁等电刷镀溶液，在向工厂推广应用中发现和国内有的单位引进并正在研制推广的美国赛来创刷镀技术不期而遇，于是我们在完成了常用刷镀溶液的研究后，就主要开始了国内外没有应用的功能性合金镀层的电刷镀溶液的研制，同时也研制了一些单金属电刷镀溶液。本书是我们在总结科研、应用成果及学习兄弟单位经验的基础上写成的。

目前，我国研制电刷镀溶液的单位有好几个，已研制出百余种电刷镀溶液，有的已达到或超过国际先进水平。本书

中给出的电刷镀溶液配方反映了我国在电刷镀研制方面的新成果，同时也列出了一些国外配方供借鉴。

书中详细地阐述了电刷镀溶液的配制和调整方法，便于有条件的用户自配自用，也便于从事电刷镀技术工作的工人和技术人员掌握它们的性能，从而更好地掌握它们的应用工艺，扩展其应用范围。

近几年国内也出现了一些电刷镀悬浊液，它们是一种多相体系的电刷镀液，不属于溶液范畴。由于应用电刷镀悬浊液可以镀出许多功能性很优良的复合镀层，它也是电刷镀液的一个发展方向，故本书也作了介绍。

虽然国内外已有百余种电刷镀溶液配方，但在生产中一般使用的也不过二、三十种。目前镀液配方报道的较少是影响其推广应用的一个原因。本书给出大量配方的目的在于对电刷镀技术的推广做一点贡献。

电刷镀技术还在发展中，有些问题有待进一步研究，由于作者水平有限，书中难免错误或不妥之处，恳请广大读者批评指正。

编著者

1991年2月

目 录

第一章 电刷镀技术的产生和发展	1
第一节 电刷镀技术的产生和发展	1
第二节 电刷镀溶液的发展和展望	3
第二章 相关的化学知识	7
第一节 溶液	7
一、溶液	7
二、溶液和结晶	8
三、溶液的浓度	10
四、溶液的pH值和缓冲溶液	11
五、胶体溶液	16
六、表面活性剂	17
第二节 电化学	18
一、电解定律	18
二、电极电位	19
三、电极的极化及在电刷镀中的作用	22
四、氢过电位及在电刷镀中的影响	26
第三节 配位化合物	27
一、单一型配合物	27
二、多元混合配体配合物	29
第四节 电刷镀溶液的主要成分	31
一、主盐	31

二、配合剂	32
三、导电盐	34
四、缓冲盐	34
五、添加剂	35
第五节 合金电镀基本理论	36
第六节 金属镀层的防护作用	40
第三章 金属表面预处理溶液	44
第一节 金属表面除油	44
第二节 金属表面活化	53
第四章 过渡层溶液	62
第一节 特殊镍溶液	63
第二节 碱铜溶液	67
第三节 低氢脆铜溶液	70
第五章 常用金属电刷镀溶液	73
第一节 电刷镀铁和铁合金溶液	73
第二节 电刷镀镍和镍合金溶液	83
第三节 电刷镀铜和铜合金溶液	108
第六章 有色和稀有金属电刷镀溶液	118
第一节 电刷镀铬溶液	118
第二节 电刷镀钴和钴合金溶液	123
第三节 电刷镀锌溶液	129
第四节 电刷镀锡和锡合金溶液	142
第五节 电刷镀铅和铅合金溶液	149
第六节 稀有金属电刷镀溶液	152
第七章 电刷镀浊液	160
第一节 胶体膏状复合电刷镀液	163

第二节	复合电刷镀液	167
一、	铁基复合电刷镀液	168
二、	镍基复合电刷镀液	170
第八章	国外部分电刷镀溶液配方	172
第九章	退镀溶液和抛光溶液	177
第一节	退镀溶液	177
第二节	抛光溶液	180
第十章	电刷镀溶液的选择	199
第十一章	电刷镀溶液的特点和安全使用	211
第一节	电刷镀溶液的特点	211
第二节	电刷镀溶液的保管	215
第三节	镀液的用量估算	218
第十二章	电刷镀溶液的分析	220
第一节	快速铁镀液的分析	220
一、	硫酸亚铁的测定	220
二、	总铁的测定	221
三、	三价铁的测定	222
四、	游离盐酸的测定	223
第二节	特殊镍镀液的分析	225
一、	硫酸镍的测定	225
二、	醋酸的测定	227
三、	游离盐酸的测定	229
四、	氯化物的测定	230
五、	硼酸的测定	231
第三节	快速镍镀液的分析	233
一、	硫酸镍的测定	233

二、柠檬酸铵的测定	233
第四节 酸性铜镀液的分析	237
一、硫酸铜的测定	237
二、铵盐的测定	238
三 柠檬酸的测定	240
四、硫酸的测定	241
第五节 碱铜镀液的分析	242
一、硫酸铜的测定	242
二、乙二胺的测定	244
三、柠檬酸钾的测定	246
第六节 六价铬镀液和三价铬镀液的分析	248
一、铬酐的测定	248
二、三价铬的测定	249
三、硫酸的测定	251
第七节 钴和钴合金镀液的分析	252
一、钴的测定	252
二、钴、镍的连续测定	253
三、甲酸的测定	255
第八节 锌镀液的分析	256
一、碱性锌镀液中锌的测定 (一)	256
二、碱性锌镀液中锌的测定 (二)	258
三、酸锌镀液中锌的测定	259
四、乙二胺的测定	260
五、三乙醇胺的测定	261
六、氯化胺的测定	262
七、甲酸的测定	263

第九节 镉镀液的分析	264
一、镉的测定	264
二、乙二胺的测定	265
三、甲酸的测定	265
四、甲基磺酸的测定	265
第十三章 电刷镀废液的处理	268
第一节 电刷镀废水和废液的特点	268
第二节 目前国内外电镀废水的处理方法简介	269
第三节 电刷镀废水的处理方法	274
第四节 电刷镀废液的处理方法	274
一、化学沉淀法	274
二、乏液的再利用	275
三、污染废液再生	276

附 录

附录 I 元素的国际原子量、化合价	278
附录 II 电刷镀溶液的性质、主要工艺参数及 应用范围	282
附录 III 电刷镀常用金属化合物的性质	291
附录 IV 某些电刷镀常用物质的溶解度	295
附录 V 常用金属材料比重参考表	300
附录 VI 硬度换算表	301
附录 VII 换算系数	304
附录 VIII 各种金属离子可供选择的配合剂	307
附录 IX 工业废水最高容许排放浓度	310
附录 X 配离子的不稳定常数	311

附录Ⅱ	阴—阳极相对运动速度、转速、工件 直径关系表	320
附录Ⅲ	中毒和灼伤时的急救	324
···	主要参考文献	326

第一章 电刷镀技术的产生和发展

第一节 电刷镀技术的产生和发展

伴随着槽镀技术的发展，电刷镀技术几乎就同时出现了。最早可以追溯到1899年。当时，人们为补救电镀过程中的次品，不想采取全部退除镀层重镀的方法，而是用一块布包裹棉团蘸取槽镀溶液，再用导线连接作为阳极，把要修补的镀件作为阴极，来回擦抹，发现也可以补救一些没镀好的镀件，于是这种方法就被人们称为“棉塞团电镀”、擦镀、局部镀、接触镀、刷镀等。但那时只是一种槽镀技术的补充，还没有形成独立的技术门类。

从本世纪四十年代到六十年代开始，电刷镀在法国、英国和美国相继获得专利，又根据发明者、厂商或公司的名称命名为达力克工艺 (Dalic Process)、赛莱创工艺 (Selectrous process)，随后，英国、瑞士、苏联、日本也先后发展了这一技术。

我国对电刷镀的研究也很早。1958年，哈尔滨军事工程学院装甲兵工程系已研究成功了“无槽揩刷镀铬”技术，并列入了该院的教学实验内容。1963年北京军区汽车修理厂曾搞过用槽镀溶液电刷镀铜和铬。1964年北京广播器材厂开展了电刷镀技术的研究，于1965年北京航空学院举办的“全国新工艺技术展览会”上展出了研究样品，并进行了现场表

演；同年，在《无线电技术》杂志上发表了“无槽电镀”的论文。接着，四川东风电机厂、苏州阀门厂等单位将电刷镀工艺用于原子能反应堆工程上。后来，由于某些原因，刚刚兴起的新技术研究一度停顿。直到七十年代，有些单位又开始着手电刷镀的研究和应用。然而，真正大规模地应用该技术是1979年春，铁道学会主持的中国与美国赛来创公司的技术座谈会后，铁道部戚墅堰机车车辆工艺研究所向美国赛来创公司购置了电刷镀的全套设备和溶液。在此同时，武汉材料保护研究所也引进了法国Dalic公司的全套电刷镀设备。

近十年来，我国的电刷镀技术发展很快，由于国家的重视，“六五”、“七五”期间都定为国家重点推广的新技术，“八五”期间继续被定为新技术推广项目之一。我国各地的工厂企业大量地应用了这一新技术，研究单位越来越多，从理论到实践，使我国的电刷镀技术已赶上世界先进水平，其中，某些方面已经超过了世界先进水平。近年来，国内有些单位开始向国外输出设备、技术等。我国现在的电刷镀技术已经成为现代化的电刷镀技术，这可以从以下几个方面看：

1. 电源设备

电刷镀电源是电刷镀技术的主要设备，电源容量从几十~几百安培的直流电源在国内已形成体系，有不少的厂家生产。电源可以直接控制镀层厚度，有的可以直接通过安培小时计，通过计算电量来达到控制镀层厚度的目的；有的则通过微机控制镀层厚度。不仅有直流电源，也有脉冲电源。同时，电源越来越向小型化、多功能化、自动控制化方向发展。

2. 电刷镀辅具

阳极和镀笔是电刷镀必备的用具，为适应形状各异的阳极需要，发展了象形阳极、旋转镀笔、多功能镀笔等。阳极材料也有石墨阳极、铂铱合金阳极、不锈钢阳极以及一些可溶性阳极。此外，随着电刷镀自动化的要求，还有转胎、输液泵、自动电刷镀辅助设备。

3. 电刷镀溶液

我国的电刷镀溶液已有百余种，这些镀液性能各异，可以获得适用于不同场合的各种镀层。

4. 电刷镀工艺

电刷镀工艺越来越趋于独立性、创新性、对各种条件的适应性。目前电刷镀工艺完全不同于槽镀，它有了自己的一套工艺方法。从前处理到后处理，从金属基体到非金属基体，从一般性能镀层到各种功能性镀层，从旧件维修到新品的表面强化，电刷镀已经成为表面技术领域中的一种不可缺少的工艺方法。

第二节 电刷镀溶液的发展和展望

由于电刷镀技术是从槽镀技术分支，又独立成为体系的新型技术，所以，电刷镀溶液的发展从槽镀溶液起步，其发展大致可分为三个阶段：

1. 槽镀镀液

最初，实际使用的是槽镀溶液。这时的镀层肯定不如槽镀的好，更比不上目前电刷镀镀层，因为镀笔蘸取槽镀镀液来回擦抹阴极镀件，实际上局部也形成了“小槽”，可看成“小槽电镀”。小槽盛装的镀液少，无论如何也比不上槽镀

的工艺条件，而且是用于修补次品，所以形成的镀层有一定的“敷衍”性。

2. 氰化物和氟硼酸盐型的镀液

六十年代到七十年代，国外的电刷镀溶液基本都是氰化物和氟硼酸体系的，这种镀液毒性大、腐蚀性强，虽然可以得到较好的镀层，但实际上它不适于电刷镀的工艺特点。但这时的电刷镀溶液的确已经不同于槽镀溶液。因为它的配合剂量较多、镀液的金属离子含量大、沉积速度快，已经成为电刷镀专用镀液了。

3. 低毒性电刷镀溶液

现代的电刷镀溶液一般没有剧毒的化学药品了，镀液中的配合剂大都是羟胺、羧酸型的，只具有一般的化学毒性，而且溶液的pH值一般都控制在4~10，腐蚀性也不大，这就越来越适应于电刷镀的工艺特点，有利于操作者的健康，有利于保护基体材料不受腐蚀。在电刷镀液的品种上也有很大发展。我国的镀液从品种到质量都已达到国际先进水平，近年来，已有不少新的可获得各种功能性镀层的镀液被研制和应用，其中有些填补了国内外的空白。

可是，现有的电刷镀溶液在生产上经常使用的只有二、三十种，而且，对它们的研究也不全面。对不少具有特殊用途的镀液还没有很好的推广应用，如铈、钡、钎、铈、砷、铈等，以及某些合金镀液。要发展提高电刷镀技术，对电刷镀溶液的研究和推广应用是关键，今后还有很多工作要做。

(1) 对现有电刷镀溶液机理的研究

伴随新技术的推广应用，也就有从理论上研究深化，以发展提高的问题。但是，目前对已有镀液的机理研究还很

不够。槽镀已经有一百多年的历史了，对其理论有较系统的研究。但电刷镀技术发展历史短，究其真正的发展历史只有三、四十年，而我国只有十年，现在对电刷镀理论的认识，不少是基于槽镀理论的，而对电刷镀溶液的动态电化学理论研究很少，需要大力加强这方面的研究工作。

（2）研究新镀液

虽然已有百余种电刷镀溶液研制出来，但机械性能良好的功能性镀层品种不多，还缺少耐磨镀层、防腐镀层、高温抗氧化镀层、表面硬化镀层、化学稳定性镀层、磁性镀层以及减摩性镀层等。因此，不但还要开发单金属镀液，尤其应该大力研究合金镀液。合金镀层的性能比单金属镀层更优异。

（3）推广应用

对任何新事物的认识都要有一个过程，象十年来对电刷镀技术的推广工作一样，对一些特殊性能的镀液也要有一个认识推广的过程。由于开始应用这一新技术的不少单位和个人，最早用的都是快速镍、特殊镍、碱铜、快速铜等，几年来在修复超差或旧零件，以恢复尺寸方面用的最多，而对生产中有时真正需要的特殊性或功能性镀层，或者是不知道有这种电刷镀镀层，或者是电刷镀操作者没有掌握其操作方法，或者是因为某种电刷镀溶液近处买不到，远途少量购买又不方便，所以该用的也得不到应用。本书尽可能详细的给出了配方、配制方法和各种镀液性能，主要是为方便用户和推广应用做些力所能及的工作。

另外，对常用的镀液品种，用户并不是很顺利地应用的，如快速镍和一些镍合金，不少操作者或者是经常镀坏，或者

是获得的镀层达不到要求，或者是镀液的性能和镀层的优越性能体现不出来。这里有操作者的技术水平问题，也有对镀液的性能体会不够的问题。因而本书从配方和配法上，对常用镀液进行了较详细的阐述。

第二章 相关的化学知识

第一节 溶 液

一、溶 液

凡是能溶解其它物质的液体叫做溶剂。

凡是能溶解在溶剂中的物质叫做溶质。

溶质溶解在溶剂里得到的均匀、澄清透明的液体叫做溶液。例如硫酸镍溶解在水中，得到透明澄清的绿色液体。其中硫酸镍是溶质，水是溶剂，所得到的液体就是硫酸镍水溶液。目前在电刷镀液中大多数是水溶液。

溶液有饱和溶液和不饱和溶液之分。在一定温度下，溶剂中所溶解的溶质已达到最大量的溶液，叫做这种溶质的饱和溶液。溶液中所溶解的溶质没有达到最大量，溶质还能继续溶解，这样的溶液叫做该溶质的不饱和溶液。电刷镀溶液大都是不饱和溶液。饱和与不饱和是相对的，在一定条件下是可以相互转化的。一般在降低温度和减少溶剂条件下，不饱和溶液可转化为饱和溶液。例如特殊镍电刷镀溶液，在较温暖的季节里是不饱和溶液，而在冬季，尤其是北方的冬季，气温较低，它就转变为饱和溶液，甚至变成过饱和溶液，这时就有硫酸镍结晶析出来。

二、溶解和结晶

1. 溶解过程

物质溶解在水里通常发生两种过程：一种是溶质分子（或离子）的扩散过程，这种过程吸收热量；另一种是溶质分子（或离子）和水分子作用，形成水合分子（或水合离子）的过程，这一过程放出热量，是化学过程。

物质溶解时是放出热量还是吸收热量，即溶液的温度是升高还是降低，要看这两个过程里是放出的热量多于吸收的热量，还是吸收的热量多于放出的热量而定。例如，硝酸铵溶解在水里的时候，吸收的热量多于放出的热量，所以溶液的温度降低。相反，硫酸溶解在水里的时候，放出的热量多于吸收的热量，所以溶液的温度升高。

2. 溶解度

在一定温度下，某种物质在100克溶剂里达到饱和时所能溶解的克数，叫做这种物质在这种溶剂里的溶解度。如果不指明溶剂，通常所说的溶解度就是物质在水里的溶解度。

各种物质在水里的溶解度是不同的，通常把室温（20℃）时溶解度在10克以上的物质叫易溶物质；溶解度大于1克、低于10克的叫可溶物质；溶解度小于1克的叫微溶物质；溶解度小于0.01克的叫难溶物质。绝对不溶于水的物质是没有的，习惯上把难溶物质叫做“不溶”物质。所谓易溶、可溶、难溶、微溶或不溶都是相对而言的。

物质的溶解度随温度不同而变化，大多数物质的溶解度随温度升高而变大，只有少数物质的溶解度受温度的影响很小，例如氯化钠。也有极少数物质的溶解度随温度的升高而减