

国家机械工业委员会统编

高级电镀工工艺学

机械工人技术理论培训教材

JIXIE GONGREN JISHULILUN PEIXUN JIAOCAI



机械工业出版社

机械工人技术理论培训教材

高级电镀工艺学

国家机械工业委员会统编

机械工业出版社

本书内容包括：电镀基础理论，添加剂，贵金属电镀，金属着色，铝件、不锈钢件、锌合金件、铜合金件和粉末冶金件的电镀，玻璃、陶瓷等非金属电镀，大型复杂件电镀，以及刷镀、高速电镀、电铸、弥散电镀、真空镀、热蒸发镀、磁控溅射镀等近年来涌现出来的新工艺新技术。此外，书中还介绍了电镀溶液的分析、镀层测试、三废治理、质量管理和生产管理、电镀车间设计及技术经济指标等方面的基本知识。

本书由湘潭电机厂朱庚惠、谭亮、李静波、朱修业、吴祖昌编写，由湘潭电机厂刘春桥、贺瑞芝、何大成审稿。

高级电镀工艺学

国家机械工业委员会统编

责任编辑：崔世荣 责任校对：刘绍曾
封面设计：林胜利 方 芬 板式设计：乔 玲
责任印制：张俊民

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄路里一号）

（北京市书刊出版业营业性印书业字第117号）

中国农业机械出版社印刷厂印刷

机械工业出版社发行·新华书店经销

开本 787×1092¹/₃₂ · 印张18 · 字数599千字
1988年12月北京第一版·1988年12月北京第一次印刷
印数00 001—16,500 · 定价：5.80元

ISBN 7-111-01152-X/TQ·6

前 言

1981年，原第一机械工业部为贯彻、落实《中共中央、国务院关于加强职工教育工作的决定》，确定对机械工业系统的技术工人按照初、中、高三个阶段进行技术培训。为此，组织制定了30个通用技术工种的《工人初、中级技术理论教学计划、教学大纲(试行)》，编写了相应的教材，有力地推动了“六五”期间机械行业的工人培训工作，初步改变了十年动乱造成的工人队伍文化技术水平低下的状况，取得了比较显著的成绩。

鉴于原机械工业部1985年对《工人技术等级标准(通用部分)》进行了全面修订，原教学计划，教学大纲已不适应新《标准》的要求，而且缺少高级部分；编写的教材，由于同时仓促、经验不足，在内容上存在着偏深、偏多、偏难等脱离实际的问题。为此，原机械工业部根据新《标准》，重新制定了33个通用技术工种的《机械工人技术理论培训计划、培训大纲》(初、中、高级)，于1987年3月由国家机械工业委员会颁发，并根据培训计划、大纲的要求，编写了配套教材149种。

这套新教材的编写，体现了《国家教育委员会关于改革和发展成人教育的决定》中对“技术工人要按岗位要求开展技术等级培训”的有关精神，坚持了文化课为技术基础课服务，技术基础课为专业课服务，专业课为提高操作技能和分析解决生产实际问题的能力服务的原则。在内容上，力求以

基本概念和原理为主，突出针对性和实用性，着重讲授基本知识，注重能力培养，并从当前机械行业工人队伍素质的实际情况出发，努力做到理论联系实际，通俗易懂，具有工人培训教材的特色，同时注意了初、中、高三级之间合理的衔接，便于在职技术工人学习运用。

这套教材是国家机械工业委员会委托上海、江苏、四川、沈阳等地机械工业管理部门和上海材料研究所、湘潭电机厂，长春第一汽车制造厂、济南第二机床厂等单位，组织了200多个企业、院校和科研单位的近千名从事职工教育的同志、工程技术人员、教师、科技工作者及富有生产经验的老工人，在调查研究和认真汲取“六五”期间工人教材建设工作经验教训的基础上编写的。在新教材行将出版之际，谨向为此付出艰辛劳动的全体编、审人员，各地的组织领导者，以及积极支持教材编审出版并予以通力合作的各有关单位和机械工业出版社致以深切的谢意！

编好、出好这套教材不容易；教好、学好这些课程更需要广大职教工作者和技术工人的奋发努力。新教材仍难免存在某些缺点和错误，我们恳切地希望同志们在教和学的过程中发现问题，及时提出批评和指正，以便再版时修订，使其更完善，更好地发挥为振兴机械工业服务的作用。

国家机械工业委员会
技工培训教材编审组

1987年11月

目 录

前言

第一章 电镀基础理论	1
第一节 金属电沉积的可能性	1
第二节 金属电沉积的过程	17
第三节 镀液性能对镀层结构的影响	21
第四节 镀层在阴极上的分布	30
复习题	39
第二章 电镀添加剂	41
第一节 添加剂的分类	41
第二节 添加剂的作用机理	44
复习题	52
第三章 电镀贵金属和电镀合金	53
第一节 镀金	53
第二节 镀铂系金属	65
第三节 镀铑	72
第四节 金属共沉积理论	77
第五节 镀铜基合金	87
第六节 镀锌基合金	97
第七节 镀铅基、锡基合金	105
复习题	114
第四章 金属着色	115
第一节 金属着色的定义及预处理方法	115
第二节 铜及其合金的着色	116
第三节 铁的着色	124

第四节	银的着色	132
第五节	金属着色后的处理	135
复习题		136
第五章	特殊材料及复杂件电镀	137
第一节	铝件电镀	137
第二节	铸件电镀	152
第三节	不锈钢电镀	156
第四节	锌合金电镀	162
第五节	钨合金电镀	168
第六节	粉末冶金电镀	170
第七节	非金属材料电镀	175
第八节	大型复杂件电镀	185
复习题		191
第六章	其他电镀方法及干法镀技术	192
第一节	化学镀	192
第二节	刷镀	208
第三节	高速电镀	231
第四节	电铸	242
第五节	弥散电镀	254
第六节	干法镀	258
复习题		268
第七章	镀液分析基础	269
第一节	概述	269
第二节	电镀溶液分析基本原理	270
第三节	电镀溶液常用分析方法	271
第四节	指示剂	317
第五节	常用分析仪器	324
第六节	标准溶液的配制	338
复习题		351

第八章 电镀操作监控	352
第一节 概述	352
第二节 电镀溶液成分的控制	352
第三节 控制电镀过程的计数器	362
第四节 赫尔槽试验方法	363
第五节 电流效率的测定	377
复习题	382
第九章 镀层性能的测试	383
第一节 外观检查	383
第二节 镀层厚度的测定	388
第三节 镀层孔隙率的测定	395
第四节 镀层脆性的测定	398
第五节 镀层显微硬度的测定	398
第六节 镀层氢脆的测试	399
第七节 镀层结合强度的测试	401
第八节 镀层耐腐蚀试验	405
第九节 镀层钎焊性的测试	411
第十节 塑料电镀镀层质量的检验	412
复习题	414
第十章 电镀生产全面质量管理	415
第一节 概述	415
第二节 全面质量管理的几个辅助环节	422
第三节 现场质量控制的内容	428
第四节 现场质量控制的常用工具	430
第五节 电镀故障的综合处理	455
复习题	459
第十一章 电镀三废治理	460
第一节 概述	460
第二节 含铬废水的处理	461

第三节	含氰废水的处理	482
第四节	含镍废水的处理	485
第五节	含铜废水的处理	489
第六节	废气的治理	496
复习题		506
第十二章	电镀车间设计	507
第一节	概述	507
第二节	电镀生产纲领的计算	510
第三节	电镀工艺流程的设计	513
第四节	电镀工作制度与年时基数	524
第五节	电镀设备的选用、设计与计算	524
第六节	电镀车间工作人员的组成	535
第七节	电镀车间平面布置	537
第八节	电镀车间水、汽、气耗量计算	541
第九节	电镀车间土建要求	549
第十节	电镀车间给排水要求	551
第十一节	电镀车间采暖通风要求	556
第十二节	电镀车间电气要求	560
第十三节	电镀车间工艺设备投资	561
第十四节	电镀车间主要数据和技术经济指标	562
复习题		563
第十三章	结束语	564
复习题		568

第一章 电镀基础理论

第一节 金属电沉积的可能性

一、电流通过电镀槽所引起的化学反应

1. 两类导体 导电的物质, 根据其导电的原理, 分为两类: 凭借物质中自由电子的定向运动来完成导电过程的导体, 称为第一类导体。属于第一类导体的物质, 包括所有的金属、合金及少数非金属物质, 如石墨、二氧化铅等; 凭借阴、阳离子的运动来完成导电过程的导体, 称为第二类导体。所有的电解液和熔融电解质, 均属于第二类导体。第二类导体的导电能力比第一类导体的导电能力弱得多。所有的电镀过程都存在着两类导体的导电作用, 以阴、阳两极为分界, 溶液内是离子导电的第二类导体, 溶液外(包括电极本身)是电子导电的第一类导体。

2. 法拉第定律及计算 当电流通过电解液时, 阳极发生氧化反应, 阴极发生还原反应, 有物质的溶解或析出。1934年, 科学家法拉第找出了电解过程中的电极反应产物的质量与通入电荷量的定量关系, 称为法拉第定律。法拉第定律包括法拉第一定律和第二定律。

(1) 法拉第一定律 电流通过电解质溶液时, 在电极上析出或溶解的物质的质量(m)与通过的电荷量(Q)成正比。用公式表示如下:

$$m = kQ = kIt \quad (1-1)$$

式中 m ——电极上析出(或溶解)物质的质量(g/mol);

I ——通过电镀槽的电流强度(A);

t ——通电时间(h);

Q ——通过的电荷量(C);

k ——比例常数。

(2) 法拉第第二定律 在电极上, 每析出或溶解1摩尔质量的任何物质, 所需要的电荷量为96500C或26.8(A·h)。也就是说, 用同等的电荷量通过不同的电解液时, 在电极上析出或溶解各物质的质量与它们的摩尔质量成正比。

摩尔质量就是该物质的原子量(A)与其化合价数(n)之比 A/n , 单位为g/mol。例如, 铜的化合价在氰化镀铜时为+1, 那么氰化镀铜时析出铜的摩尔质量等于 $A/1$, 即63.55g/mol; 酸性镀铜时化合价为+2, 那么酸性镀铜时铜的摩尔质量等于 $A/2$, 近似等于31.78g/mol。

综合法拉第第一定律和第二定律, 可概括如下: 电解时, 在电极上析出(或溶解)的物质的质量与通过的电荷量及该物质的摩尔质量的乘积成正比, 用公式表示如下:

$$m = \frac{A}{nF} Q \quad (1-2)$$

式中 m ——电极上析出(或溶解)的物质的质量(g);

Q ——通过的电荷量(C);

n ——化合价;

F ——法拉第常数, 等于96500C/mol。

将式(1-1)代入式(1-2), 得出下列公式:

$$k = \frac{A}{nF} \quad (1-3)$$

式中 A ——原子量;

n ——化合价;

F ——法拉第常数;

k ——电化摩尔质量 (g/C 或 $\text{g}/(\text{A}\cdot\text{h})$)。

电化摩尔质量的物理意义是表示电解时, 通过单位电荷量所析出物质的质量。

式(1-3)表示各物质的电化摩尔质量与它们的原子量成正比, 与化合价成反比。

(3) 法拉第定律的计算 常用在两个方面: 第一是电化摩尔质量的计算, 包括合金电化摩尔质量; 第二是电流效率的计算, 包括电流效率的计算及已知电流效率和其他条件下, 电镀时间和镀层厚度的计算。电化摩尔质量可计算求得, 常用元素的电化摩尔质量有表可查。

① 一般金属元素电化摩尔质量的计算 可按式(1-3)直接求得。

② 合金电化摩尔质量的计算 以100g合金质量为基准。

$$k_{\text{A.B.C}} = \frac{100}{\left(\frac{m_{\text{A}}}{k_{\text{A}}} + \frac{m_{\text{B}}}{k_{\text{B}}} + \frac{m_{\text{C}}}{k_{\text{C}}} \right)} \quad (1-4)$$

式中 $k_{\text{A.B.C}}$ ——合金的电化摩尔质量($\text{g}/(\text{A}\cdot\text{h})$);

k_{A} ——A金属的电化摩尔质量($\text{g}/(\text{A}\cdot\text{h})$);

k_{B} ——B金属的电化摩尔质量($\text{g}/(\text{A}\cdot\text{h})$);

k_{C} ——C金属的电化摩尔质量($\text{g}/(\text{A}\cdot\text{h})$);

m_{A} ——合金中A金属的质量(g);

m_{B} ——合金中B金属的质量(g);

m_{C} ——合金中C金属的质量(g)。

例如: 求铜锡合金(90铜10锡, 焦磷酸盐-锡酸钠电解液)的电化摩尔质量。铜和锡的电化摩尔质量分别为1.18g/

(A·h)和1.107g/(A·h)。

$$k_{\text{Cu-Sr}} = \frac{100}{\left(\frac{90}{1.186} + \frac{10}{1.107} \right)} = 1.178 \text{ g/(A·h)}$$

③ 电流效率的计算 电流效率就是电解时，实际析出(或溶解)物质的质量与理论计算应析出(或溶解)物质的质量之比。用公式表示如下：

$$\eta = \frac{m}{kIt} 100\% \quad (1-5)$$

式中 η ——电流效率；

m ——实际析出(或溶解)物质的质量(g)；

I ——电流强度(A)；

t ——电镀时间(h)；

k ——电化摩尔质量(g/C或g/(A·h))。

对阴极而言，电流效率(阴极电流效率用 η_k 表示)往往小于100%，因为除了金属沉积外，常伴有析氢和杂质金属离子析出等副反应产生。对阳极而言，电流效率(阳极电流效率用 η_a 表示)有时小于100%，有时大于100%。小于100%时，除了阳极金属溶解外，伴有析氧等副反应。大于100%时，表明阳极金属除了发生电化学溶解外，还进行着化学溶解。例如，镀锌的阳极锌板，在电镀过程中，除了电化学溶解外，还进行着化学溶解。因此，为保持镀液稳定，镀锌阳极除了锌板外，还挂一部分铁板(或镀镍铁板)。停止电镀时，需取出锌阳极。

a、电流效率的计算 常用于测定某种溶液的性能。

例：锌酸盐镀锌溶液电流效率的测定计算。将一批工件镀前称量得45.62g，镀锌后称量得49.08g，测得电流强度为

5 A, 通电时间为40 min, 查得锌的电化摩尔质量为1.22 g/(A·h)。求锌酸盐镀锌溶液的阴极电流效率。

解: 根据式(1-5)

$$\eta_k = \frac{49.08 - 45.62}{5 \times \frac{40}{60} \times 1.22} \times 100\% = 85\%$$

b. 电镀时间的计算 电镀时间对电镀施工是很重要的, 尤其是镀硬铬。工件在施镀过程中, 不能断电取出工件检测, 镀层厚度是严格要求的指标, 必须依据电流效率、采用的电流密度、要求镀层的厚度等条件来计算电镀时间。用电镀时间来控制镀层厚度。根据生产实际, 我们知道, 实际析出物质的质量是由电镀面积和镀层厚度决定的, 用公式表示如下:

$$m = 10 S \rho \delta \quad (1-6)$$

式中 m ——析出物质的质量(g);

S ——电镀面积(dm²);

ρ ——析出物质的密度(g/cm³);

δ ——镀层厚度(mm)。

电流强度与电流密度和电镀面积的关系可用下面公式表示:

$$I = D_k S \quad (1-7)$$

式中 D_k ——阴极电流密度(A/dm²);

S ——电镀面积(dm²)。

将式(1-6)、式(1-7)代入式(1-5), 整理后得下列公式:

$$\eta = \frac{10 S \rho \delta}{D_k t k} 100\% = \frac{10 \rho \delta}{D_k t k} 100\% \quad (1-8)$$

396010

移项整理得

$$t = \frac{1000\delta\rho}{D_K\eta_K k} \quad (1-9)$$

应注意，在计算时单位绝对不能混淆，否则会出错。 ρ 、 D_K 、 k 单位同前述，但 t 用 h、 δ 用 mm。

例：已知镀镍溶液的阴极电流效率 $\eta_K = 95\%$ ， $D_K = 1.5 \text{ A/dm}^2$ ，镍的密度为 8.8 g/cm^3 ，镍的电化摩尔质量为 $1.095 \text{ g/(A} \cdot \text{h)}$ 。求镀 $5 \mu\text{m}$ 厚的镍镀层需要多少时间？

$$\text{解： } t = \frac{1000\delta\rho}{D_K\eta_K k} = \frac{1000 \times \frac{5}{1000} \times 8.8}{1.5 \times 95 \times 1.095} = 0.28 \text{ h}$$

c. 电镀层厚度的计算 根据式(1-9)移项得

$$\delta = \frac{t D_K \eta_K k}{1000 \rho} \quad (1-10)$$

应注意，按式(1-10)计算得出的镀层厚度单位为 mm。但生产上习惯用 μm ，故应将所得结果乘以 1000 即可。

二、电化学基本概念

1. 电极与电极电位 所谓电极，是当金属插在它的盐的电解质溶液中，在金属与溶液界面上就发生了粒子的交换，而使金属具备了电化学的某种特性，这时我们即称该金属为“某电极”。换句话说，任何金属在它的盐的电解质溶液中都成为电极。例如，金属锌片插在硫酸锌溶液中，我们称锌片为锌电极。

所谓电极电位，是当金属浸在它的盐的溶液中，由于水分子的极性作用、离子的热运动、正负电荷的吸引，当金属与溶液间的阳离子交换达到平衡时，在金属与溶液界面形成稳定的双电层结构，产生一定的电位差。这个电位差即称为该金属在它的盐的溶液中的电极电位。例如，当金属锌片

浸在硫酸锌溶液中，由于水分子的极性作用，使金属锌表面的锌离子被吸引脱离金属进入溶液中，形成水合锌离子，而电子留在金属表面，如图1-1a所示。同时，锌离子由于热运动和金属锌表面自由电子的吸引，也会使溶液中的水合锌离子失去水分子，而回到金属表面。但前种作用大于后者，加之正负电荷的吸引，金属锌表面附近的溶液形成一层正电荷层，而金属锌表面则是一层负电荷层，这两层互相吸引着的电荷层称为双电层。由于离子的热运动和同性电荷离子之间的排斥作用，使双电层通常具有分散结构，而存在电位差。当金属表面附近溶液中总是维持着一定数量的锌离子，即保持一定量的正电荷，而在金属表面上则保留有相应数量的电子，即保留一定量的负电荷，形成稳定的双电层，建立稳定的电位差，如图1-1b所示。这个电位差称为锌电极在硫酸锌溶液中的电极电位。

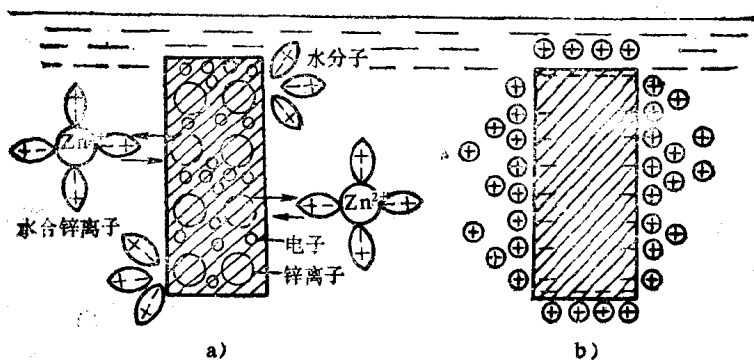


图1-1 锌在硫酸锌溶液中的电极电位示意图

a) 金属锌在硫酸锌溶液中 b) 金属锌在硫酸锌溶液中形成的双电层

如果是铜浸在硫酸铜溶液中，由于溶液中铜离子受金属表面自由电子的吸引趋势大于金属表面铜离子和水极性分子

的吸引作用，双电层的电性与锌浸在硫酸锌溶液中的双电层正好相反，如图1-2所示。

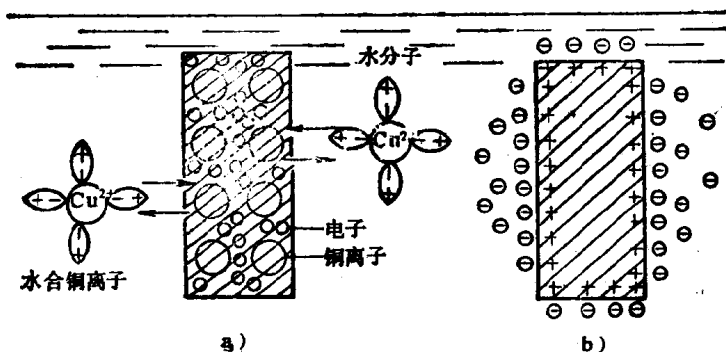


图1-2 铜在硫酸铜溶液中产生电极电位示意图

a) 金属铜在硫酸铜溶液中 b) 金属铜在硫酸铜溶液中形成的双电层

2. 平衡电位、标准电极电位、析出电位 所谓平衡电位，是指金属在它的盐溶液中，当阳离子交换达到平衡时的电极电位。

所谓标准电位，是规定溶液温度为25℃、浓度为1g离子/L时，相对标准氢电极所测得的平衡电位，以此作为比较的标准。

所谓析出电位，是指当阴极电位偏离平衡电位而负移时发生金属的析出，而金属开始析出时最正电位称为该金属的析出电位。

3. 极化 所谓极化，是当电流通过电极时，电极电位偏离其平衡电位的现象。电极上通过的电流密度越大，电极电位偏离平衡电位的绝对值也越大。阳极上发生极化时，其电极电位随着电流密度增大而不断变正。阴极上发生极化时，其电极电位随电流密度增大而不断变负。通常把某一电流密度下，电极电位(φ)与平衡电位($\varphi_{\text{平}}$)的差值($\Delta\varphi$)称为