

【表面工程实用技术丛书】

DIAN DU JI SHU YU YING YONG

电镀技术与应用

安茂忠 李丽波 杨培霞 编著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



表面工程实用技术丛书

电 镀 技 术 与 应 用

安茂忠 李丽波 杨培霞 编著



机 械 工 业 出 版 社

本书系统地介绍了各种电镀技术及其应用,着重介绍了各种电镀工艺特点、溶液组成及工艺条件、各组成成分与条件的影响规律、操作使用方法、维护调整措施等,对电镀理论仅作简单阐述。全书内容包括电镀预处理、电镀单金属、电镀合金、复合电镀与化学镀、镀液和镀层性能检测、特种电镀等方面。本书内容丰富翔实,重点突出,实用性强。

本书可供从事电镀生产的工程技术人员、工人参考,也可供相关专业在校师生及研究人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

电镀技术与应用/安茂忠等编著. —北京:机械工业出版社, 2007. 6

(表面工程实用技术丛书)

ISBN 978-7-111-21512-7

I. 电… II. 安… III. 电镀 IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 070773 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑:陈保华 版式设计:霍永明 责任校对:李秋荣

封面设计:陈沛 责任印制:杨曦

北京机工印刷厂印刷 (兴文装订厂装订)

2007 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 14 125 印张 · 548 千字

0 001—4 000 册

标准书号: ISBN 978 7 111-21512-7

定价: 40.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换
销售服务热线电话: (010) 68326294

购书热线电话: (010) 88379639 88379641 88379643

编辑热线电话: (010) 68351729

封面无防伪标均为盗版

前 言

电镀是金属表面处理的重要组成部分，它在机械、电子、家用电器、仪器仪表、汽车、船舶、航空航天等许多领域都有着极其重要的作用。随着科学技术的发展与进步，电镀技术也在不断完善、发展，各种新工艺、新技术不断涌现，如电镀非晶态合金、电镀纳米结构镀层等。同时，一些新技术、新材料、新设备等在电镀工业中应用，促进了电镀技术的进步，如激光辅助电镀技术、超声波电镀等。此外，社会进步、环境保护的要求，也同样促进了电镀技术的发展，如为应对欧盟的 RoHS 和 WEEE 指令，近年来发展的一些无六价铬、无氰、无镉等新工艺在生产中得到应用，尤其是三价铬电镀铬、锌及锌合金镀层的三价铬钝化等工艺近年来得到了比较广泛的推广应用。

因此，我们受机械工业出版社委托，编写了这样一本突出最新技术的实用电镀技术图书。该书系统地介绍了各种电镀技术及其应用，全书内容包括电镀预处理、电镀单金属、电镀合金、复合电镀与化学镀、镀液和镀层性能检测、特种电镀等方面。本书内容丰富翔实，重点突出，实用性强。

全书共 7 章，安茂忠编写第 1 章，杨培霞编写第 2、3 章，李丽波编写第 4 至 7 章。全书由安茂忠负责统稿、整理、修改。

由于编者水平有限，书中难免有错误及不确切、不恰当之处，敬请广大读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 电镀的基本概念	1
1.2 电镀层的分类	2
1.2.1 按镀层用途分类	3
1.2.2 按镀层/基体的电化学关系分类	5
1.3 电镀工业的发展概况及展望	6
第 2 章 电镀预处理	8
2.1 概述	8
2.2 机械法预处理	9
2.2.1 磨光	9
2.2.2 机械抛光	11
2.2.3 滚光	12
2.2.4 喷砂	13
2.2.5 喷丸	14
2.2.6 刷光	15
2.3 脱脂	16
2.3.1 有机溶剂脱脂	17
2.3.2 化学脱脂	19
2.3.3 电化学脱脂	24
2.3.4 其他脱脂方法	27
2.4 浸蚀	29
2.4.1 化学浸蚀	29
2.4.2 电化学浸蚀	35
2.5 抛光	36
2.5.1 化学抛光	36
2.5.2 电化学抛光	38
第 3 章 电镀单金属	41
3.1 电镀锌	41

3.1.1	概述	41
3.1.2	氰化物镀锌	42
3.1.3	锌酸盐镀锌	47
3.1.4	氯化铵镀锌	52
3.1.5	氯化钾镀锌	56
3.1.6	硫酸盐镀锌	60
3.1.7	镀锌层的钝化处理	63
3.2	电镀铜	71
3.2.1	概述	71
3.2.2	氰化物镀铜	72
3.2.3	硫酸盐镀铜	76
3.2.4	焦磷酸盐镀铜	80
3.2.5	其他镀铜工艺	83
3.3	电镀镍	86
3.3.1	概述	86
3.3.2	电镀镍工艺分类	87
3.3.3	镀暗镍	88
3.3.4	半光亮和光亮镀镍	93
3.3.5	复合镀镍	98
3.3.6	镀高应力镍	100
3.3.7	镀多层镍	102
3.3.8	不合格镍镀层的去除	104
3.4	电镀铬	106
3.4.1	概述	106
3.4.2	普通镀铬	107
3.4.3	复合镀铬和快速自动调节镀铬	111
3.4.4	微裂纹铬和微孔铬	112
3.4.5	镀硬铬	114
3.4.6	松孔镀铬	115
3.4.7	镀乳白铬	116
3.5	电镀金	117
3.5.1	概述	117
3.5.2	碱性氰化物镀金	117
3.5.3	亚硫酸盐镀金	120
3.5.4	柠檬酸盐镀金	123
3.5.5	金的回收	125
3.5.6	不合格镀层的退除	127
3.6	电镀银	128

3.6.1	概述	128
3.6.2	氰化物镀银	129
3.6.3	硫代硫酸盐镀银	133
3.6.4	其他镀银工艺	135
3.6.5	电镀银的预处理	135
3.6.6	镀银的后处理	137
3.6.7	银的回收	140
3.6.8	不合格银镀层的退除	141
3.7	电镀锡	142
3.7.1	概述	142
3.7.2	镀锡溶液性能比较	142
3.7.3	酸性镀锡	143
3.7.4	碱性镀锡	147
3.7.5	其他镀锡工艺	150
3.8	电镀其他金属	152
3.8.1	电镀铂	152
3.8.2	电镀钯	153
3.8.3	电镀铑	153
3.8.4	电镀铁	154
3.8.5	电镀镉	155
3.8.6	电镀铅	156
3.8.7	电镀钛	156
3.8.8	电镀钢	157
3.8.9	电镀镍	158
3.8.10	电镀钴	158
第4章	电镀合金	160
4.1	概述	160
4.2	电镀锌基合金	161
4.2.1	电镀 Zn-Ni 合金	162
4.2.2	电镀 Zn-Co 合金	177
4.2.3	电镀 Zn-Fe 合金	183
4.2.4	电镀 Zn-Ti 合金	192
4.2.5	电镀 Zn-P 合金	195
4.2.6	电镀 Zn-Mn 合金	196
4.2.7	电镀 Zn-Cr 合金	197
4.2.8	电镀 Zn-Ni-Fe 合金	198
4.2.9	电镀 Zn-Fe-Co 合金	200

4.3 电镀镍基合金	200
4.3.1 电镀 Ni-Fe 合金	200
4.3.2 电镀 Ni-Co 合金	205
4.3.3 电镀 Ni-Cr 合金	208
4.3.4 电镀 Ni-P 合金	209
4.3.5 电镀 Ni-S 合金	213
4.3.6 电镀其他镍合金	213
4.4 电镀铜基合金	215
4.4.1 电镀 Cu-Zn 合金	215
4.4.2 电镀 Cu-Sn 合金	222
第5章 复合镀与化学镀	232
5.1 电镀镍基复合镀层	232
5.1.1 镍基耐磨复合镀层	232
5.1.2 镍基自润滑与防粘着复合镀层	233
5.2 电镀铬基复合镀层	234
5.3 电镀其他金属基复合镀层	235
5.3.1 电镀钴基复合镀层	235
5.3.2 电镀铜基复合镀层	235
5.3.3 电镀银基复合镀层	236
5.3.4 电镀金基复合镀层	237
5.3.5 电镀锌基复合镀层	237
5.4 化学镀镍	238
5.4.1 化学镀镍预处理工艺	239
5.4.2 化学镀镍工艺	240
5.4.3 化学镀镍的故障排除及不合格镀层的退除	264
5.5 化学镀铜	267
5.5.1 化学镀铜工艺	267
5.5.2 化学镀铜液的维护与故障排除	277
5.6 化学镀其他金属	281
5.6.1 化学镀钴	281
5.6.2 化学镀铂族金属	283
5.6.3 化学镀铁	287
5.6.4 化学镀锡	288
5.6.5 化学镀铅	290
5.6.6 化学镀金	290
5.6.7 化学镀银	293
5.7 化学复合镀	294

5.7.1 概述	294
5.7.2 Ni-P 基化学复合镀	295
5.7.3 Ni-B 基化学复合镀	299
第 6 章 镀液和镀层性能检测	301
6.1 镀液性能检测	301
6.1.1 pH 值的测定	301
6.1.2 电导率的测定	301
6.1.3 电流效率的测定	302
6.1.4 均镀能力的测定	303
6.1.5 深镀能力的测定	305
6.1.6 整平能力的测定	306
6.1.7 表面张力的测定	307
6.1.8 极化曲线的测定	308
6.1.9 微分电容的测量	311
6.1.10 赫尔槽试验	313
6.1.11 电镀参数测试仪测定镀液性能	319
6.2 镀层性能检测	319
6.2.1 镀层厚度的测定	319
6.2.2 镀层结合强度的检测	334
6.2.3 镀层耐蚀性测试	341
6.2.4 镀层孔隙率的测定	352
6.2.5 镀层硬度的测定	355
6.2.6 镀层内应力的测定	357
第 7 章 特种电镀	360
7.1 电刷镀	360
7.1.1 电刷镀设备	360
7.1.2 预处理溶液	366
7.1.3 电刷镀溶液	368
7.1.4 镀层结构的选择	376
7.1.5 电刷镀工艺流程	377
7.1.6 电刷镀操作中的几个问题	380
7.1.7 电刷镀层结合不良的原因及克服措施	381
7.2 脉冲电镀	381
7.2.1 概述	381
7.2.2 脉冲电源	382
7.2.3 脉冲电镀工艺	383

7.3 高速电镀	389
7.3.1 概述	389
7.3.2 铜带、铜引线电镀光亮锡	390
7.3.3 铜引线电镀 Pb-Sn 合金	391
7.3.4 钢带、钢丝电镀锌	391
7.3.5 钢带、黄铜带电镀镍	392
7.3.6 铜带、铜引线快速电镀银	393
7.3.7 喷流法高速局部电镀金	393
7.4 非金属基体电镀	394
7.4.1 概述	394
7.4.2 对塑料件的要求	394
7.4.3 工艺流程	395
7.4.4 ABS 塑料的电镀	395
7.4.5 ABS 塑料的其他预处理方法	403
7.4.6 聚丙烯的预处理	404
7.4.7 聚四氟乙烯的预处理	406
7.4.8 聚酰胺(尼龙)的预处理	406
7.4.9 聚碳酸酯的预处理	407
7.4.10 聚甲醛的预处理	407
7.4.11 其他热塑性塑料的性能与粗化工艺	408
7.4.12 热固性塑料的预处理	410
7.4.13 其他非金属材料的预处理	411
7.5 锌、铝合金基材的电镀	413
7.5.1 锌合金压铸件的电镀	413
7.5.2 铝及其合金的电镀	418
7.6 其他基材的电镀	429
7.6.1 铁基粉末冶金件的电镀	429
7.6.2 印制板电镀	432
参考文献	440

第1章 绪 论

1.1 电镀的基本概念

电镀是用电化学方法在固体表面上沉积一薄层金属或合金的过程。对这个过程的形象说法,就是给金属或非金属穿上一件金属“外衣”,这层金属“外衣”称为电镀层。在进行电镀时,将被镀件与欲镀金属的平板(或惰性电极)一起悬挂于镀槽中,镀槽中盛有含欲镀覆金属离子(当然还有其他物质)的溶液,直流电源的负极与被镀件相连,正极与欲镀金属的平板(或惰性电极)相连,当接通直流电源时,就会有电流通过,欲镀的金属便在镀件表面上析出。电镀装置示意图见图 1-1。

但是,实际电镀过程比上面的叙述要复杂得多,这可从下述几个方面看出:

1) 从电源设备来说,电镀工业的早期多用蓄电池组和直流发电机,之后发展了硒整流器、硅整流器及可控硅整流器,现在又出现了开关电源等新型直流电源设备。在供电方式上,通常采用直流电,但为了提高镀层质量,有时采用周期换向电流、交直流叠加和脉冲电流等。

2) 从电镀形式来说,一般采用挂镀方法。对于小零件,则采用筐镀或滚镀方法;而对于轻而薄的极小零件,则开始采用振动镀的方法;对于线材、带材,则采用连续电镀的方式。

3) 从操作方式上来说,以前多采用手工操作,劳动强度大,生产效率低,现在逐步采用机械化和自动化设备。例如,各种各样的电镀机已在我国各地投入生产,减轻了劳动强度,提高了生产效率。比较先进的是采用计算机自动控制,操作者远离镀槽,通过荧光屏来监控电镀现场的运行情况。而更先进的电镀生产线,如印制板电镀生产线,生产是在封闭的系统中自动连续进行的,大大减轻了劳动强度,降低了污染。

4) 从电镀品种来说,常用的单金属电镀有 10 余种,合金电镀有 20 多种,

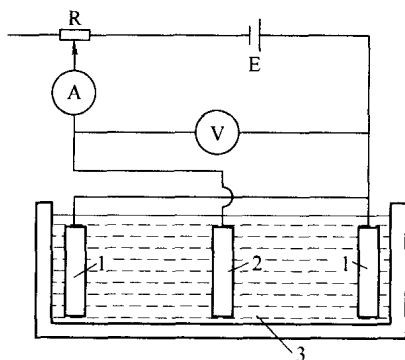


图 1-1 电镀装置示意图

E—直流电源 A—直流电流表
V—直流电压表 R—可变电阻
1—阳极 2—阴极 3—电镀槽

而进行过研究的合金镀层则有 250 多种。这样多的品种，使用的电解液是千差万别的。因此，只有很好地控制镀液组成及工艺条件，才能得到合格的镀层。

作为金属镀层，不管其用途如何，人们对它提出的要求是共同的，这些要求大致有以下几方面：

- 1) 镀层完整，结构致密，孔隙率低。
- 2) 镀层与基体金属结合牢固。
- 3) 镀层厚度分布均匀，具有符合标准规定的厚度。
- 4) 具有良好的物理、化学及力学性能。

作为对照，这里还要提出另一个概念，这就是电铸。所谓电铸，就是用电解法制取金属复制品的过程。用铸造物件的模型作为阴极，用复制所需要的金属作为阳极，它们被一同放在电解液中并通以直流电，待模型表面沉积适当厚度的金属后，取出脱模，即得到与模型形状完全相同的金属复制品。例如，印刷用的铜版可以用电铸法制得。这种加工过程，除制模和脱模之外，其他过程和电镀过程非常类似。

除用电化学方法外，采用化学镀方法也可以得到金属及其合金镀层，如化学镀铜、化学镀 Ni-P 合金等。现代工业生产中，还可用热浸法及物理方法来获得金属镀层。热浸法是将金属零件浸入熔融的其他金属中而获得金属镀层的过程，其目的是提高零件的防腐蚀性及改善外观。此种方法广泛用于钢铁零件的浸锌、锡和铅等。物理方法是指真空镀、离子镀、热喷涂等，这些方法的应用范围在不断扩大，是今后的发展方向之一。

通过电镀可以改变固体材料的表面特性。例如，可以改善外观，提高耐腐蚀性能、抗磨损、减摩以及其他功能特性。因此，电镀在工业上获得了广泛的应用。目前，电镀广泛用于机器制造业、电子工业、仪器仪表制造业、国防工业（兵器、飞机、船舶、火箭及航天器等）、交通运输及轻纺工业等。仅机械产品中，需要电镀的零件常达 70% ~ 80%。随着我国社会主义市场经济的发展，黑色金属、有色金属及非金属材料零件的数量将会不断增加，它们对表面性能的要求也会越来越高，这势必给电镀工业提出新的挑战，同时对电镀行业也带来发展的机遇。

1.2 电镀层的分类

对于金属电镀层的分类，主要有两种方法：一是按镀层的用途分类；二是按镀层与基体金属的电化学关系分类。

1.2.1 按镀层用途分类

按镀层的用途,可将镀层分为防护性镀层、防护-装饰性镀层和功能性镀层3种类型。

1. 防护性镀层

这类镀层可用来防止金属零件的腐蚀。例如:汽车上有许多零件都需要电镀,其主要目的是为了阻止金属结构件和紧固件的腐蚀。仅就防止金属的腐蚀而言,据粗略估计,国际上一些国家的腐蚀损失一般占该国 GDP 的 2.5% ~ 4%,我国 2005 年因腐蚀而直接或间接造成的损失保守估计高达 5000 亿元,远远超过自然灾害和各类事故所造成的损失的总和。如果推广采用节电、节能、环保和循环利用等防腐蚀新设备、新技术、新工艺、新材料,我国至少可以减少 30% 的腐蚀损失。这里,电镀起着至关重要的作用。

通常,镀锌层、镀镉层、镀锡层及锌基合金镀层 (Zn-Fe 、 Zn-Co 、 Zn-Ni 等)属于此类镀层。如黑色金属零件在一般大气条体下用镀锌层来保护,在海洋性气候条件下常用镀镉层来保护。对于接触有机酸的黑色金属零件,如食品容器,则采用镀锡层来保护,它不仅具有较强的防蚀能力,而且腐蚀产物对人体也无害。但是,镉的毒性较大,现已限制使用,这就出现了一些可代替镉的合金镀层,如 Zn-Ni 、 Sn-Zn 合金镀层等。

在海洋性气候条件下,当要求镀层薄而抗蚀能力很强时,可用锡镉合金来代替镉镀层,而对铜合金所制造的航海仪器,则使用银镉合金将更好些。

2. 防护-装饰性镀层

对很多金属零件,既要求防腐蚀,又要求具有经久不变的光泽外观,这就要求施加防护-装饰性电镀。因为单一金属镀层很难同时满足防护与装饰双重作用,所以,这种镀层常采用多层电镀,即首先在基体上镀上“底”层,而后再镀上“表”层,有时还要镀“中间”层。例如:通常的铜/镍/铬多层电镀即属于此类。像日常所见的自行车、缝纫机、轿车等的外露部件大部分采用这种组合镀层。有些合金镀层可作为这类镀层使用,如化学镀 Ni-P 合金镀层,有望作为 Cu/Ni/Cr 的替代镀层。除上述镀层外,彩色电镀层及仿金电镀层也属于此类镀层。

作为防护-装饰性组合镀层的表层的铬镀层,通常需要在含 Cr^{6+} 的镀液进行电镀,而 Cr^{6+} 的危害极大,因此就提出了使用 Cr^{3+} 镀液来代替 Cr^{6+} 镀液的电镀工艺。另外,还提出用 Sn-Co 合金、 Sn-Co-Zn 合金镀层等作为代铬镀层使用。

3. 功能性镀层

为了满足工业生产或科学技术上一些特殊力学性能、物理性能的需要,而施加各种各样的功能性镀层,现分述如下:

(1) 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。在工业上对许多直轴或曲轴的轴颈、压印辊的辊面、发动机的气缸和活塞环、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 1000HV 左右。另外,对一些仪器的插拔件,既要求具有高的导电能力,又要求耐磨损,常要求镀硬银、硬金、镑等。

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),它能起润滑作用,从而减少滑动摩擦。这种镀层多用于轴瓦、轴套上,以延长轴和轴瓦的使用寿命。作为减摩镀层的有 Sn、Pb-Sn 合金、Pb-In 合金、Pb-Sn-Cu 及 Pb-Sb-Sn 三元合金镀层等。

(2) 热加工用镀层。不少机械零件为了改善它们的表面物理性能,常常要进行热处理。但是对一个部件来说,并不是整个表面都需要改变它原来的性质,甚至某些部位性能改变后会带来危害,那就要在热处理之前,先把不需要改变性能的部位保护起来。在工业生产中为了防止局部渗碳要电镀铜,防止局部渗氮要电镀锡,这是利用碳或氮在这些金属中难以扩散的特性来实现的。

(3) 导电性镀层。在电器、电子及通信设备中,大量使用提高表面导电性的镀层。通常镀铜、镀银、镀金等属于此类镀层。同时,若要求耐磨时,就要镀 Ag-Sb 合金、Au-Co 合金、Au-Sb 合金等。另外,在波导元件生产中,大都要镀以银、金等镀层。

(4) 磁性镀层。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。目前多用电镀和化学镀方法来制造磁性材料。在生产中,当电镀工艺条件改变时,镀层的磁特性也相应变化,故控制电镀工艺条件,可以获得满意的磁特性。常用的磁性合金镀层有 Co-Ni、Ni-Fe、Co-Ni-P、Co-P、Co-W-P、Co-Mn-P、Co-Ni-Re-P 等,作为磁光记录材料有 Gd-Co、Sm-Co、Tb-Fe-Co 合金等。

(5) 抗高温氧化镀层。当前在许多先进技术部门中,需使用高熔点的金属材料制造特殊用途的零件,但这些零件在高温腐蚀介质中容易氧化而损坏。例如,转子发动机的内腔、喷气发动机的转子叶片、电子管及晶体管的管脚与插座等,常需要电镀镍、铬和铬合金镀层。在某些情况下,还使用复合镀层,如 Ni-ZrO₂、Ni-Al₂O₃、Cr-TiO₂、Cr-ZrB₂ 等,以及 Fe、Ni、Cr 扩散镀层。

(6) 修复性镀层。一些重要机器部件磨损以后,可以采用电镀法进行修复,如汽车拖拉机的曲轴、凸轮轴、齿轮、花键、纺织机的压辊、深井泵轴等均可用电镀硬铬、镀铁(或复合镀铁)加以修复;印染、造纸、胶片行业的一些机件也可用电镀铜、电镀铬来修复;印刷用的字模或版模则可用电镀铁来修复。

除上述外,为了防止硫酸和铬酸的腐蚀,常需要电镀铅镀层;为了增加反光能力,常电镀铬、银、高锡青铜镀层等;为了消光,可电镀黑镍或黑铬镀层。

此类镀层太多, 这里不再一一赘述。

除传统意义上的电镀外, 随着科学技术的发展, 电镀或电沉积方法还可用于制备一些高性能尖端材料薄膜, 如: 超导氧化物薄膜、电致变色氧化物薄膜、金属化合物半导体薄膜、形状记忆合金薄膜、梯度材料薄膜等。

1.2.2 按镀层/基体的电化学关系分类

按照基体金属和镀层金属(或合金)的电化学关系, 可把镀层分为两大类, 即阳极镀层和阴极镀层。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。

所谓阳极镀层, 就是当镀层与基体金属构成腐蚀微电池时, 镀层作为阳极而首先溶解。这种镀层不仅能对基体起机械保护作用, 而且还能起电化学保护作用。就铁上镀锌而言, 在通常条件下, 由于锌的标准电极电势比铁负($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76\text{V}$, $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$), 当镀层表面有缺陷(针孔、划伤等)而露出基体时, 如果有蒸汽凝结于该处, 则锌、铁就形成了图 1-2 所示的腐蚀电偶。此时锌作为阳极而溶解, $\text{Zn} - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$, 而铁作为阴极, H^+ 在其上放电而逸出氢气, 从而保护铁不受腐蚀。因此, 我们把这种情况下的镀锌层叫做阳极镀层。为了防止金属腐蚀应尽可能选用阳极镀层。

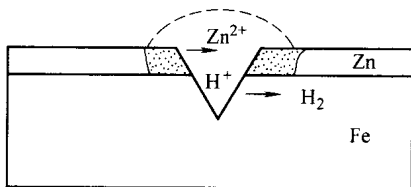


图 1-2 阳极镀层

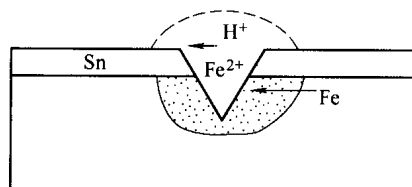


图 1-3 阴极镀层

所谓阴极镀层就是镀层与基体构成腐蚀微电池时, 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, 铁锡就形成了图 1-3 所示的腐蚀电偶, 锡的标准电极电势($\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14\text{V}$)比铁正, 它做阴极, 因而腐蚀电偶作用的结果将导致铁阳极溶解, 而氢在锡阴极上析出。这样一来, 镀层尚存, 而其下面的基体却逐渐被腐蚀, 最终镀层也会脱落下来。因此, 阴极镀层只有当它完整无缺时, 才能对基体起机械保护作用, 一旦镀层被损伤以后, 它不但保护不了基体, 反而加速了基体的腐蚀。

必须指出, 金属的电极电势是随介质变化而变化的, 因此, 镀层究竟属于阳极镀层还是阴极镀层, 需视介质而定。例如, 锌对铁而言, 在一般条件下是典型的阳极镀层, 但在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 的热水中, 锌的电势变得比铁正了, 因而变成了阴极镀层。再如锡对铁而言, 在一般条件下是阴极镀层, 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势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。锌在大气中能成为黑色金属的防护性镀层,就是由于它既是阳极镀层,又能形成碱式碳酸锌 $[\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2]$ 保护膜,所以很稳定。但是在海水中,锌对铁而言仍是阳极镀层,然而,它在氯化物中不稳定,从而失去保护作用,因此,航海船舶上的仪器不能单独用锌镀层来防护,而需要用镉镀层或代镉镀层。

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在1800年,由意大利布鲁纳特利(Brugnatelli)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)申请了氰化物电镀银的第一个专利,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使用的基本相同。人们常说氰化物电镀到现在已有一百多年的历史,所指的就是从1840年开始的。在同一年,雅柯比(Jacobi)申请了从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,同年博特杰(R. Böttger)提出了电镀镍。1915年用酸性硫酸锌对钢带进行镀锌,1917年普洛克特(Proctor)提出了氰化物电镀锌,1923~1924年芬克(C. G. Fink)和埃尔德里奇(C. H. Eldridge)提出了电镀铬的工业方法。从而使国外的电镀工业逐步发展成为完整的工业体系。

我国电镀工业发展史大致分为三个阶段:解放前(1949年以前)为第一个阶段,解放后至改革开放前(1978年前)为第二个阶段,1978年后至现在为第三个阶段。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,只能为一些日用品生产服务。

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、无线电电子厂、飞机及仪表制造厂、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,在高等学校和专科学校也设立了相应的专业。各个工业部都制定了自己的行业电镀标准;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。我国电镀工业的广大工程技术人员,勇于开展技术革新和技术创新,使我国电镀工业取得了很大成就。例如,我国自己设计并制造出了各种形式的自动电镀机,大力开发代镍镀层使Cu-Sn合金电镀大量投入生产。从20世纪70年代开始进行了无氰电镀的研究,使无氰镀锌、镀铜、镀镉、镀金等投入生产;大型制件的硬质镀铬、低浓度铬酸镀铬、低铬酸钝化、

双极性电镀、换向电镀、脉冲电镀等,也先后在生产中使用。光亮镀铜、光亮镀镍、双层镍、三层镍、Ni-Fe 合金和减摩镀层也已用于生产。无氰镀银及防银变色、三价铬盐镀铬、真空镀和离子镀也取得可喜的成果。在电镀理论研究方面,快速电化学测量、有机添加剂的电极行为、双配位剂电镀理论、镀层显微组织和结构研究等均取得较大的进展。

改革开放之后,特别是实行社会主义市场经济之后,我国的电镀工业得到了突飞猛进的发展。尤其是在锌基合金电镀、复合镀、化学镀 Ni-P 合金、电子电镀、纳米电镀、功能性镀层开发等方面取得了重大进展。由于国外相关大公司的介入,尤其是合资企业的出现,使我国电镀水平得到了大幅度的发展。

虽然如此,我国电镀工业的现状和发达国家相比还有很大差距,必须奋起直追,才能赶上世界先进水平,以满足工业生产的要求。未来几年,我国电镀工业的发展趋势基本可归纳为以下4点:

1) 装饰性和高耐蚀性工艺技术将不断发展。随着汽车、电子、家用电器、航空、航天工业、建筑业及相应的装饰工业的发展和人们对美化生活需求的提高,我国对电镀产品的装饰性和耐蚀性的需求将有明显的增加。

2) 某些传统装饰性电镀可能被喷涂、物理气相沉积等所取代,功能性电镀产品需求则有上升的趋势。

3) 某些污染严重的电镀工艺,可能被清洁的电镀工艺所取代,如无氰电镀、三价铬电镀铬、代镉镀层、代铬镀层将有上升的趋势。

4) 某些性能好、无污染的表面工程的高新技术将会进入我国市场,如达克罗(Dacrotized)涂层、克罗赛(Corrosil)工艺等。