

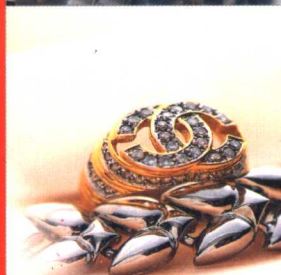
电镀车间

技术指南

陈治良 主编



国防工业出版社
National Defense Industry Press



选题策划: 肖志力 zlxiao@ndip.cn
责任编辑: 胡翠敏 cmhu@ndip.cn
责任校对: 钱辉玲
封面设计: 李 姗 sli@ndip.cn

相关书目

电镀手册(第3版)	张允诚	158.00
实用镀铬技术	胡如南	45.00
电镀添加剂理论与应用	方景礼	46.00
电镀合金实用技术	屠振密 等	48.00
电镀液故障处理(第2版)	张炳乾 何长林	23.00
接插件电镀	沈 涪	26.00
现代表面镀覆技术	梁志杰	68.00
现代实用电镀技术	陈 亚	56.00
表面工程的理论与技术	徐滨士	33.00
现代表面工程设计手册	李金桂	128.00
电镀三废治理技术	安成强	16.00
金属材料抛光技术	方景礼	38.00
热喷涂材料	张 平	43.00
热喷涂实用技术	王海军	38.00
热喷涂技术问答	王海军	29.00

► 上架建议: 表面工程、电镀 ◀

<http://www.ndip.cn>

ISBN 978-7-118-05097-4



9 787118 050974 >

定价: 32.00 元

电镀车间技术指南

陈治良 主编

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

电镀车间技术指南/陈治良主编. —北京:国防工业出版社, 2007. 5

ISBN 978-7-118-05097-4

I. 电… II. 陈… III. 电镀-工艺-指南 IV. TQ153-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 040574 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

京南印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 16½ 字数 480 千字

2007 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 32.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

编委会名单

主 编	陈治良		
副 主 编	刘菊英	李启华	
编写成员	陈治良	刘菊英	李启华
	李其敏	宁 静	刘 蓉

前 言

随着现代化、工业化进程的加快,人们对电镀技术的要求越来越高,编写一本适合车间应用的电镀技术方面的书籍无疑是一件很有实际意义的事情。

本书在国防工业出版社肖志力副总编和本书责任编辑的大力支持下,编者根据生产科研实践经验、岗位培训经验以及相关最新国家标准资料等精心撰写而成。

《电镀车间技术指南》主要是针对车间电镀方面的一本专业技术用书。其层次清晰,相互衔接,覆盖面宽,知识面广。内容包括电镀的基本理论、电镀及表面转化前处理、电镀单金属、化学镀、化学转化膜、合金电镀。覆盖了电镀车间常用的工艺(包括电镀的前处理与后处理),常见故障处理方法等。

本书主要由长安汽车(集团)有限责任公司陈治良编著。刘菊英工程师进行了大量校对、打印与誊写等工作;李启华高级工程师对本书格式、公式、表格及法定计量单位、部分文字修改等内容进行了规范化校对处理。宁静、刘蓉同志参与了部分书稿的编写、校对、打印等工作。

在本书编写过程中,重庆建设工业集团有限责任公司李其敏高级工程师、四川轻化工学院余祖孝副教授及司玉军讲师、重庆大学化学化工学院刘渝萍老师(在读博士)、重庆师范大学化学学院李荣副教授提供了技术资料的帮助;长安汽车(集团)有限责任公司技术图书馆刘霞、曾莉同志、长安公司表面处理技术人员陈端杰工程师、黄平工程师、肖秀松工程师、陈荣贵高级工程师、黄

梅工程师、222 车间梅庆斌副主任、苏旭东工程师、李纪东以及有 30 余年车间电镀技术经验的岳兴艺老师傅等有关领导及专家给予了大力支持与鼓励,在此一并表示衷心感谢。

由于时间仓促,加之作者水平所限,书中的不妥之处,热忱欢迎广大读者批评指正。本作者乐于就相关问题进行探讨,以利提高。

E-mail:chenzhiliangpost1929@sina.com

主编 陈治良

2007 年 1 月 30 日

目 录

第一章 电镀的基本理论	1
第一节 电镀溶液	1
第二节 电极过程	7
第三节 电镀添加剂	17
第四节 电解液的分散能力	27
第五节 电镀溶液的覆盖能力	38
第六节 双电极现象及双电极电镀	39
第七节 电镀条件与镀层质量	42
第八节 电流密度的计算	48
第九节 合金电镀	51
第二章 电镀及表面转化的前处理	65
第一节 粗糙表面的整平	65
第二节 脱脂	82
第三节 除锈	97
第四节 电镀前处理工艺过程与实施	132
第三章 电镀单金属	135
第一节 镀锌	135
第二节 镀铜	197
第三节 镀镍	234
第四节 镀铅	284
第五节 镀锡	288
第六节 镀镉	310
第七节 镀银	323
第八节 镀铬	348

第四章 化学镀	388
第一节 化学镀简介	388
第二节 化学镀镍	390
第五章 化学转化膜	407
第一节 磷化	407
第二节 铝及铝合金的氧化处理	438
第三节 钢铁的氧化处理	501
第六章 合金电镀	511
第一节 仿金电镀	511
第二节 电镀锌铁合金	514
参考文献	517

第一章 电镀的基本理论

第一节 电镀溶液

一、电镀溶液的类型

生产上常用的电镀溶液,一般可分为单盐溶液和络合物溶液。

1. 单盐溶液

单盐电镀液都是酸性的。金属离子在镀液中以简单离子(水合离子)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、铅等金属的单盐溶液中进行电镀时,由于溶液体系的交换电流密度较大,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。

2. 络合物溶液

络合物电镀液既有酸性的,也有碱性的,都含络合剂。镀液中金属离子与络合剂形成络离子,这种溶液称为络合物溶液,如锌酸盐镀锌的锌络离子为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$,该络合物为四元络合物。如果溶液中含有两种络合剂,则每一种络合剂的浓度对金属离子浓度都有显著影响。生产上应用的络合物主要有以下几种:

(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、镀铜锡合金镀种。镀层质量优良,但氰化物有剧毒。

(2) 羟基络合物镀液。主要用于镀锌和镀锡。

(3) 焦磷酸盐镀液。焦磷酸盐可以和多种金属离子络合,可用于镀铜。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 值为 7.5~9,络离子形式为 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 。

(4) 其他络离子,如酒石酸、氨基乙酸等。

二、电镀溶液的组成

电镀液中除主盐及络合剂以外,有些电镀溶液中还含有导电盐、缓冲剂、阳极去极化剂以及添加剂等,它们各有不同的作用。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。但并非每一种镀液都含这些成分,而是根据要求选定的。

1. 主盐

主盐是指沉积金属的盐类。

(1)单盐的主盐。单盐的主盐是简单金属化合物,如酸性镀铜中的 CuSO_4 。沉积金属与不同阴离子可组成不同种类的盐。主盐种类的影响就是组成盐的阴离子不同对金属极化的影响,如用硫酸盐和过氯酸盐得到的镀锌和镀镉层比较细致,而用卤化物得到的沉积层比较粗糙。卤化物使镀层粗糙的主要原因是降低了阴极极化,对电极反应起活化作用。卤素的这种活化作用的解释,已提出不同假设:一种认为,由于卤素离子在阴极表面的特性吸附,会使双电层电位变负,对放电金属离子有更强的吸引作用,导致阴极表面的金属离子浓度增大,使电极反应速度加快;也有人认为卤素离子与沉积金属离子形成“活化络合物”,使金属离子还原的脱配位体和放电过程需要的活化能较低,卤素离子活化效应顺序是 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 。单盐用硫酸盐较多,较多情况下也用氯化物。卤素作为阴离子时,在不同体系所起的作用可以完全不同。氟硼酸盐溶解度高,可制备高浓度溶液,采用大电流密度,实行快速电镀。

单盐的主盐浓度对电化学极化较大的铁族金属沉积一般无影响,而对阴极极化很小的高酸度溶液有影响。主盐浓度降低可提高阴极极化。根据交换电流和沉积金属离子浓度的关系

$$i^0 = nFkc_{\text{M}^{n+}}^{(1-\alpha)} C_{\text{M}}^{\alpha}$$

金属离子浓度 $c(\text{M}^{n+})$ 下降, i^0 变小,间接地使电化学极化升高,生核几率增加,结晶细致。主盐浓度低还可使阴极钝化程度下降。所谓阴极钝化就是由于外来分子表面活性物质和其他物质的吸附作用,以及由于阴极的个别部位形成与电解液、氧、空气等相互作用的产物而引起阻碍晶体生长的现象。如果主盐浓度高,含钝化物增多,会使阴极实

际电流密度小的部位生长停止,因为这种局外杂质吸附物的吸脱附速度可能很小,故放电离子只能在一定部位放电而造成晶体数目减少,晶粒变粗。这种引起钝化的吸附物与镀液中有意加入的有机表面活性物质不同,后者往往有较大的吸脱附速度,从而随着电极表面实际电流分布来更换吸附位置,使生长中心不断变化而得到细晶。这两种吸附不同的原因是吸附物质的性质不同。

电化学研究表明,用降低金属离子浓度的方法来提高阴极极化,效果是不显著的。所以镀液的主盐浓度并不是越小越好。因为镀液允许使用的电流密度和金属沉积速度,直接依赖于沉积金属的浓度,镀液必须保证足够高的主盐浓度。

(2)络合物电镀溶液的主盐。络合物电镀液的主盐如氰化镀锌液中的 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, 锌酸盐镀锌液中的锌酸钠,这种盐是络合物,也称络盐。一般在满足络合比时,金属浓度的波动对镀层质量影响不大。但在非络合比关系的镀液中,随着金属浓度的降低,阴极极化升高,使镀层结晶细密,同时镀液的分散能力和覆盖能力也得到提高。这是因为金属离子浓度降低,游离络合剂含量增加,使络离子更趋于稳定,向活化络合物(表面络合物)转化困难,从而增大了阴极上电化极化。但阴极极化升高,降低阴极电流效率和极限电流密度,使阴极上金属的沉积速度下降。而金属浓度高,电流效率增加,沉积速度也就大。

同一种金属采用不同的络合剂,对镀层结构和其他电镀工艺性能会带来明显的影响,例如,锌可以以 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 两种不稳定常数($K_{\text{不稳}}$)十分相近的络离子形式存在,其中 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 的 $K_{\text{不稳}} = 7.08 \times 10^{-16}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的 $K_{\text{不稳}} = 1.9 \times 10^{-17}$,但是两种络离子放电引起阴极极化完全不同,如图 1-1 中曲线 1、曲线 2 所示。 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 由于本身的配位体 OH^- (络合剂)就是活化的,使金属离子和电极之间的电子交换更为容易,故金属析出时几乎没有电化极化,而 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 有明显的电化极化。又如,当铜以焦磷酸铜络离子 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 和氰合络离子 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 存在时,两种络离子的 $K_{\text{不稳}}$ 常数相差很大,分别为 1.0×10^{-9} 和 2.6×10^{-29} 。然而铜自焦磷酸镀液与氰化物镀液中沉积时,它们的阴极极化却相差不大,如图 1-1

中曲线 3、4 所示。

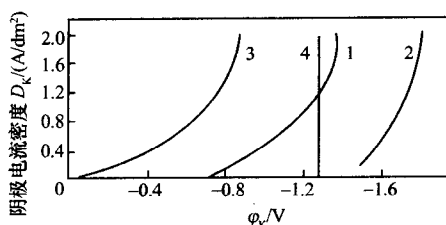


图 1-1 在不同络盐电解液中电沉积时的阴极极化曲线

1—0.25mol/LZn+3mol/LKOH(游离)+0.08mol/LNa₂CO₃+0.23g/LSn(50℃);

2—0.5mol/LZn+4.3mol/LNaCN(总量)(35℃);

3—35g/LCuSO₄·5H₂O+140g/LNa₄P₂O₇·10H₂O+95g/LNa₂HPO₄·12H₂O(室温);

4—30g/LCu+2g/LNaCN(游离)(40℃)。

可见,选择金属离子的络合剂,不能只考虑络离子不稳定常数 $K_{\text{不稳}}$ 值的大小,还必须考虑由原来形态的络离子转化为活化络离子及其放电时的活化能。若进行这些过程所需的活化能较大,阴极电化学极化也就增大,对镀层的晶粒细化有利。但阴极极化值与 $K_{\text{不稳}}$ 不存在对应关系,羟基是一种活化的配位体,由它组成的络离子放电容易,这是 OH⁻ 外电子层容易发生变形,使金属离子和电极之间的电子交换更为容易。

2. 络合剂

络合物电镀液中都必须含有与金属络合后的过量络合剂。络合剂与金属离子形成络合物,改变了镀液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、氢氧化钠、焦磷酸盐、酒石酸盐、氨三乙酸、柠檬酸等。

游离络合剂的作用如下:

(1)使电解液稳定。大多数络盐电解液的配制,总是先生成沉淀,再加入过量络合剂才能生成可溶性络盐,若无过量络合剂,络合物不稳定。

(2)促使阳极正常溶解。有一定游离的络合剂,才能使阳极溶解下

来的金属离子络合,且进入溶液内部。若游离量不足,金属离子在阳极区积累,使阳极极化增加,严重时还会造成阳极钝化。

(3)增大阴极极化。若其他条件不变,游离络合剂含量提高,阴极极化随之增大。游离络合剂含量增加,使络离子更稳定,向活化络合物转化困难,提高了阴极极化。但游离络合剂含量过高,将使电流效率和允许电流密度的上限下降,降低沉积速度。一定的电解液,其游离络合剂浓度应控制在一定范围。

3. 导电盐

为了提高电镀液的导电能力,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 ,就是导电盐。导电盐不参加电极反应。酸或碱类也可作为导电物质。导电盐除能够提高溶液的导电率外,还能略微提高或降低阴极极化,扩大阴极电流密度范围。总的来说,加入导电盐,对改善电镀质量有利。

导电盐中的阳离子可提高或降低阴极极化。阳离子提高阴极极化使镀层细致,极化原因是阳离子使溶液的离子强度增加,沉积金属离子的活度下降。而降低阴极极化的原因是使沉积金属离子的水化程度下降,造成沉积金属离子易于在阴极表面放电。

单盐镀液常用的导电盐为与主盐阴离子相对应的碱金属或碱土金属盐类,如硫酸盐镀锌液中加入硫酸钠,硫酸盐镀镍液中加入硫酸镁。

4. 缓冲剂与游离酸

在弱酸或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。

在单盐电解液中,常含有与主盐相对应的游离酸,根据游离酸含量,可将单盐电解液分为强酸性和弱酸性两类。

强酸性电解液保持较高酸度,加入游离酸主要是防止主盐水解,水解反应造成金属离子浓度下降和溶液浑浊,影响电镀质量。此外,对于这类电解液,大量酸的存在也不致引起氢的析出,因为铜、锡、铅都是在较正的电位下沉积,且氢在这些金属上具有颇高的过电位。

弱酸性单盐电解液也含一定的游离酸,以防止主盐水解,例如,从硫酸盐电解液中镀锌、镀镉、镀镍等。但是,此类电解液不存在过量的

游离酸,因为这样会大量析氢而使阴极电流效率下降。所以对于这类电解液必须保持在一定的酸度范围内,如镀锌电解液的 pH 值常在 3.5~4.5。

一定范围 pH 值的电解液,在电镀过程中可能发生变化。在镀锌、镉、镍等金属时,阴极上总有氢气析出使阴极附近电解液中氢离子浓度下降,产生所谓碱化现象。这种现象导致阴极附近析出氢氧化物(或碱式盐),而使镀层变成暗色的、粗糙的,有时甚至是疏松的。为了维持电解液的 pH 值在规定的范围内,通常于其中加入缓冲剂。例如在硫酸盐镀锌电解液中加入硫酸铝;在镀镍电解液中加入硼酸。由于每种缓冲剂只能在一定的 pH 值范围内起调节作用,因而对于不同的电解液应选择合适的缓冲剂。

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而正常溶解,不发生钝化。

6. 添加剂

为改善镀液性能、提高镀层质量,往往在电镀液中加入少量的某些有机(或无机)物,这就是添加剂。添加剂的种类很多,能起多种作用。

(1)细化晶粒。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,降低粗糙度。

(4)润湿作用。可降低金属与溶液的界面张力,使镀层与基体能更好附着,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(1~2)种添加剂。目前应用的添加剂主要是有机化合物或合成物,无机化合物也配合使用。

第二节 电极过程

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,就是金属的电沉积。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。金属离子从水溶液中沉积的可能性见表 1-1。

表 1-1 金属离子从水溶液中沉积的可能性

周期	族																	
	I A	II A	III A	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IX B	X B	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
3	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	可自水溶液 获得汞齐 沉积			从水溶液中 难以或不能 获得纯态 沉积			自水溶液中可以 电沉积				自络合物溶液中可以电 沉积						非金属	

金属离子在电极附近被消耗,其浓度显著低于电镀本体溶液浓度,从而产生浓差极化。电沉积过程中,电极表面同时还存在电化极化。

一、金属沉积的电极过程

1. 金属电沉积的基本过程

电镀时,溶液中的金属离子在阴极还原形成镀层,从离子态到晶体,需经过以下主要步骤:

(1) 离子液相传质。沉积金属离子(例如水化金属离子或络合金属离子)自溶液本体运动到电极表面附近。

(2) 前置转移。还原反应前,沉积金属离子在阴极表面附近或表面上发生转化,如简单金属离子水化层重排或水化数下降;络离子的配

位数下降配位体的交换。

(3)电荷转移。它是金属离子得到电子还原为金属原子的过程。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子的费米能级相近时,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,几率近于相等。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。然后,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。

这些步骤可顺序进行,也可同时进行。在这些步骤中,有一个控制步骤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,会由浓差极化控制电沉积过程,沉淀物往往是粗糙的,甚至是枝状的,这是电镀应用所不希望的。前置转化步骤对有些电沉积过程存在,对有些电沉积过程不存在。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。

金属电沉积过程包括金属离子的放电过程;结晶过程。结晶过程将稍后详述。

2. 单盐镀液中金属电沉积过程

单盐镀液中的金属离子是以水化离子形式存在的,在阴极上水化数下降或水化层重排,然后部分失水的金属离子得电子而放电,并吸附在电极表面。接着吸附原子失去水化层进入金属晶格。单盐镀液中沉积金属离子的浓度一般较高,若使用的电流密度不是太高,一般不会引起浓差极化,即液相传质步骤一般不会引起电极极化。在金属离子的还原过程中,则可能引起电化学极化或者不引起电化学极化。如铜、锌、镉等铜分族以右的金属,放电过程不引起电化学极化(见图 1-2),