

电镀工艺实用技术教程

王翠平 主编
赵雅兰 薛沙燕 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

前 言

自 1840 年镀银专利的提出到现在,电镀已经有了 160 多年的历史,作为表面工程技术的一个重要方向,随着科学技术的发展,电镀自身也得到了不断的发展,并已广泛地应用于汽车、船舶、航空、航天、电子以及与我们生活息息相关的各个生产生活部门。

新科技革命的发展,新技术、新材料在电镀中的广泛应用,使得电镀这一古老的学科焕发出新的活力。脉冲电镀、微弧阳极氧化等前沿技术不断走向实践应用,铈、铟等新镀种的开发,无氰电镀的广泛研究和推陈出新,将电镀推进成为极为活跃并广为人知的前沿技术。广大学生和工程技术人员学习电镀技术的热情空前高涨,迫切需要有关的最新教材和技术资料。

传统的电镀书籍,往往或是注重理论的研究,对于实践的具体应用探讨得比较少;或是作为专业的实践指导资料,对理论研究得不够深入。这和希望深入学习最基本的理论的广大一线技术人员和在学习理论的同时深入了解实践方面应用的广大高校学生的要求相距甚远。

近年来,电镀技术在我国得到了很好的发展,取得了丰硕的成果。越来越多的高校开设了有关的课程和实验,编写和出版了一批质量很好的专著和教材。但是,随着电镀技术应用的广泛和深入,产业界、教师和学生对有关课程及其教材的要求也越来越高。一方面,要求反映有关技术和产品的最新进展;另一方面,要求对现有的镀种和产品进行指导。这也就成为我们大幅度修改已经出版的教材、满足教育和产业市场需求的目标和动力。

本书适用于已具有初步的化学和电化学知识、对表面技术有一般性了解的读者。在阅读本书的某些章节时,必须事先分别对电极过程动力学和物理化学的某些基本理论有充分的了解。

本书是电镀理论与实践的中高级读本,实用性强是本书的一个鲜明特色。书中通过大量实例介绍了一般的电镀工艺配方及对配方的分析。本书中使用普通的术语介绍一般的电镀理论,而较少使用正式定义的专业术语。本书试图对金属电镀进行完整地讨论,但只限于讨论最常用的经典镀种及新开发的镀种的范例。

本书的读者对象是工科类表面工程专业方向的高年级本科生以及从事电镀研究的科研人员和工程技术人员。

在本书的编写过程中,参考了近年来公开发表的收录在 SCI 上的一些关于电镀方面的文章以及国内一些优秀的电镀技术书籍和资料,在此谨向这些资料的作者表示诚挚的

谢意。

本书的编写得到了一些电镀方面的研究专家及学者的大力支持,为此对他们的敬业精神和出色的工作表示由衷的敬意和感谢。

希望此书的出版对推动我国电镀应用水平的提高有所促进,对高等学校的教学和课程改革有所帮助。由于作者水平有限,加之时间仓促,书中难免存在错误和不足,敬请广大读者予以批评指正。

编者

2007年6月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 电镀概述	1
1.2 电镀层的选用原则及分类	2
1.2.1 电镀层的选用原则	2
1.2.2 电镀层的分类	2
1.3 电镀工业的发展概况及展望	5
第2章 金属电沉积原理	7
2.1 电镀溶液的组成与分类	7
2.1.1 电镀溶液的组成	7
2.1.2 电镀溶液的分类	8
2.2 金属的电沉积过程	9
2.3 电镀溶液对沉积层结构的影响	12
2.3.1 主盐浓度的影响	12
2.3.2 游离酸度的影响	13
2.3.3 无机盐的影响	14
2.3.4 有机添加剂的影响	15
2.4 电镀规范对沉积层结构的影响	16
2.4.1 电流密度的影响	16
2.4.2 温度的影响	17
2.4.3 搅拌的影响	17
2.4.4 电流波形的影响	18
2.5 电镀溶液的分散能力和覆盖能力	20
2.5.1 影响镀液分散能力和覆盖能力的因素	20
2.5.2 改善镀液分散能力和覆盖能力的途径	21
2.6 梯形槽试验及其应用	22
2.6.1 梯形槽的结构	22
2.6.2 梯形槽阴极上电流的分布	22
2.6.3 梯形槽试验	23
第3章 金属制件的镀前处理	25
3.1 镀前处理的重要性	25
3.2 粗糙表面的机械精整	26

3.2.1	磨光	26
3.2.2	抛光	27
3.2.3	喷砂	29
3.2.4	滚光	30
3.2.5	刷光	31
3.3	除油	32
3.3.1	有机溶剂除油	32
3.3.2	化学除油	33
3.3.3	电化学除油	34
3.3.4	其他除油方法	35
3.4	侵蚀	36
3.4.1	化学侵蚀	36
3.4.2	电化学侵蚀	40
第4章	电镀锌及其合金	42
4.1	氰化物镀锌	42
4.2	锌酸盐镀锌	45
4.3	镀后处理	48
4.3.1	除氢	48
4.3.2	出光	49
4.3.3	钝化	49
4.3.4	钝化后的强化处理	53
4.3.5	老化	53
4.4	镀层检验	54
4.5	不合格锌镀层的退除	54
4.6	电镀锌合金	54
4.6.1	电镀锌镍合金	55
4.6.2	电镀锌铁合金	56
4.6.3	电镀锌钴合金	58
4.6.4	铁族锌基合金耐蚀性机理的探讨	60
4.6.5	电镀锌钛合金	60
第5章	电镀铜及其合金	63
5.1	氰化物镀铜	64
5.2	硫酸盐镀铜	67
5.3	焦磷酸盐镀铜	70
5.4	不合格铜镀层的退除	74
5.5	电镀铜合金	74
5.5.1	电镀铜锌合金	74
5.5.2	电镀仿金	77
5.5.3	氰化物镀低锡铜锡合金	79

第6章 镀铬	82
6.1 概述	82
6.1.1 镀铬层的分类及其应用	82
6.1.2 镀铬过程的特点	84
6.1.3 镀铬的电极过程	84
6.1.4 镀铬层的结构与性能	87
6.2 一般防护装饰性镀铬	89
6.2.1 一般防护装饰性镀铬镀液的分类	89
6.2.2 镀液的组成及工艺条件的影响	90
6.2.3 镀液中杂质的影响及除去	93
6.3 镀硬铬及镀松孔铬	94
6.3.1 镀硬铬	94
6.3.2 松孔镀铬	96
6.4 镀黑铬	98
6.5 特殊防护装饰性镀铬	100
6.5.1 镀微裂纹铬与镀微孔铬	100
6.5.2 镀无裂纹铬	101
6.5.3 滚镀铬	102
6.6 镀铬工艺的新发展	102
6.6.1 低浓度铬酐镀铬	102
6.6.2 三价铬镀铬	103
6.6.3 镀铬添加剂的研制	104
6.7 不合格铬镀层的退镀	106
第7章 镀镍	108
7.1 概述	108
7.2 普通镀镍	109
7.3 光亮镀镍	112
7.4 多层镀镍	116
7.4.1 双层镍	117
7.4.2 三层镍	118
7.5 镀缎面镍	118
7.6 镍封	120
7.7 镀高应力镍	121
7.8 镀黑镍	122
7.9 其他镀镍工艺	123
7.9.1 氯化物镀镍	123
7.9.2 滚镀镍	124
7.9.3 低浓度镀镍	124
7.10 镀液的维护与净化	125

7.10.1	镀液的维护	125
7.10.2	镀液的净化	126
7.10.3	常见故障的排除	127
7.11	不合格镍镀层的退除	127
第8章	电镀贵金属	130
8.1	电镀金及金合金	130
8.1.1	电镀金	130
8.1.2	电镀金合金	139
8.2	电镀银及银合金	144
8.2.1	电镀银	144
8.2.2	电镀银合金	153
8.3	电镀钯及钯合金	156
8.3.1	电镀钯	156
8.3.2	电镀钯镍合金	158
8.4	电镀铂	159
8.5	电镀铑及铑合金	160
8.5.1	电镀铑	160
8.5.2	电镀铑钌合金	162
第9章	其他金属的电镀	164
9.1	电镀镉及镉合金	164
9.1.1	羧胺络合物镀镉	164
9.1.2	酸性镀镉	166
9.1.3	氰化物镀镉	167
9.1.4	电镀镉合金	168
9.1.5	代镉电镀工艺的发展	170
9.2	电镀铅及铅合金	170
9.2.1	电镀铅	171
9.2.2	电镀铅合金	172
9.3	电镀铁	177
9.3.1	镀铁前处理	179
9.3.2	氯化亚铁镀铁	180
9.3.3	硫酸亚铁盐镀铁	182
9.3.4	氟硼酸盐镀铁	183
9.3.5	光亮镀铁的研究	184
第10章	化学镀	185
10.1	概述	185
10.2	化学镀镍	185
10.2.1	化学镀镍的机理及特点	185
10.2.2	化学镀镍磷合金镀层的性能	186

10.2.3	化学镀镍的工业应用	190
10.2.4	化学镀镍液的配方组成	191
10.2.5	化学镀镍的典型工艺举例	194
10.2.6	化学镀镍的工艺因素控制	195
10.2.7	化学镀镍液的配制及维护	197
10.2.8	以胺基硼烷为还原剂的化学镀镍工艺	197
10.2.9	化学镀镍的生产设备	198
10.3	化学镀镍基合金	199
10.3.1	化学镀镍钴磷合金	199
10.3.2	化学镀镍铁磷合金	200
10.3.3	化学镀镍铜磷合金	201
10.3.4	化学镀镍钨磷合金	202
10.3.5	其他化学镀镍基合金	202
10.4	化学镀镍的复合沉积	203
10.4.1	耐磨复合镀层 Ni - P/SiC	204
10.4.2	抗氧化复合镀层 Ni - P/Al ₂ O ₃	205
10.4.3	自润滑复合镀层 Ni - P/PTFE	205
10.5	化学镀铜	207
10.5.1	化学镀铜层的特性及应用	207
10.5.2	化学镀铜的机理	207
10.5.3	化学镀铜液的组成及工艺	207
10.5.4	化学镀铜液的使用与维护	210
10.6	化学镀锡及锡合金	211
10.7	化学镀贵金属	212
10.7.1	化学镀银	212
10.7.2	化学镀金	213
10.7.3	化学镀钯	214
第 11 章	铝及铝合金的氧化	215
11.1	概述	215
11.2	铝及铝合金的化学转化膜	215
11.3	铝及铝合金的阳极氧化膜	218
11.3.1	阳极氧化膜的用途	218
11.3.2	阳极氧化膜的分类	218
11.3.3	阳极氧化膜的形成机理	220
11.3.4	阳极氧化膜的生长过程	221
11.3.5	阳极氧化膜的组成与结构	222
11.4	铝及其合金的阳极氧化工艺	223
11.4.1	硫酸阳极氧化	223
11.4.2	草酸阳极氧化	227

11.4.3	铬酸阳极氧化	228
11.4.4	瓷质阳极氧化	229
11.4.5	硬质阳极氧化	230
11.4.6	脉冲阳极氧化	233
11.5	阳极氧化膜的着色	233
11.5.1	化学着色	234
11.5.2	整体着色	236
11.5.3	电解着色	236
11.6	阳极氧化膜的封闭	239
11.6.1	封闭目的和质量要求	239
11.6.2	热水和水蒸气封闭	240
11.6.3	盐溶液封闭	241
11.6.4	常温封闭	243
11.7	阳极氧化技术的新进展	244
11.7.1	微弧阳极氧化	244
11.7.2	阳极氧化膜的着色新技术	246
11.7.3	阳极氧化膜的功能性应用	247
第12章	钢铁的氧化	248
12.1	概述	248
12.2	钢铁的碱性氧化基本原理	248
12.3	钢铁碱性氧化工艺	251
12.3.1	工艺规范	251
12.3.2	工艺流程	252
12.3.3	后处理	252
12.3.4	碱性氧化溶液的维护	253
12.4	氧化膜的质量要求	254
第13章	金属的磷化	256
13.1	概述	256
13.1.1	磷化的用途	256
13.1.2	磷化的分类	256
13.1.3	磷化膜的表示方法	257
13.2	磷化膜的成膜机理	257
13.2.1	锌系磷化的成膜	257
13.2.2	铁系磷化的成膜	258
13.2.3	磷化膜的成分及结构	259
13.3	涂装前磷化	259
13.3.1	钢铁的锌系磷化	259
13.3.2	锌钙系磷化	264
13.3.3	锌、铝及其合金的磷化	265

13.3.4 铁系磷化	265
13.4 冷塑成型磷化	266
13.5 减磨耐磨磷化	267
13.6 耐蚀磷化	269
13.7 磷化工艺	269
13.8 磷化溶液成分的控制	275
13.8.1 游离酸度的测定	275
13.8.2 总酸度的测定	276
13.8.3 P_2O_5 的控制	276
13.8.4 金属离子的控制	277
13.8.5 促进剂的控制	277
13.8.6 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的影响	278
13.9 磷化膜质量的评定方法	278
13.9.1 外观	278
13.9.2 单位面积膜层的质量	278
13.9.3 膜层的厚度	279
13.9.4 孔隙率	279
13.9.5 耐蚀性	280
13.9.6 在电泳时的溶出量	281
13.9.7 漆膜配套性	281
13.9.8 水浸试验	281
第 14 章 脉冲电镀	282
14.1 概述	282
14.2 脉冲电镀中的电容效应	283
14.2.1 电容效应的定义	283
14.2.2 电容效应与电流效率	283
14.2.3 充、放电时间的估算	284
14.2.4 电容效应与镀层质量的关系	284
14.3 脉冲电镀中的传质效应	285
14.4 脉冲电镀参数的选择	288
14.5 脉冲电镀的应用	288
第 15 章 电镀污染防治	293
15.1 电镀清洁生产管理与技术	293
15.1.1 电镀清洁生产的重要性	293
15.1.2 电镀清洁生产的概念与内涵	293
15.1.3 电镀清洁生产的目标	294
15.1.4 实现清洁生产的基本途径	294
15.1.5 实现清洁生产的技术途径与技术改造	296

15.1.6 电镀清洁生产管理	299
15.2 电镀废水的治理	300
15.2.1 电镀废水的来源及其危害	300
15.2.2 电镀废水的处理与资源化技术	304
15.3 电镀废气和废渣的治理	319
15.3.1 酸雾污染与控制	319
15.3.2 电镀废水处理产生污泥的处理与利用	324
参考文献	327

第1章 绪 论

1.1 电 镀 概 述

所谓电镀,就是在含有某种金属离子的电解质溶液中,将被镀工件作为阴极,通以一定波形的低压直流电,而使金属离子得到电子,不断在阴极沉积为金属的加工过程。对这个过程的形象说法,就是给金属或非金属基体穿上一件金属“外衣”,这层金属“外衣”就叫电镀层,在一般情况下只有几微米至几十微米的范围。在进行电镀时,将被镀件和电源的负极相连,要镀覆的金属和电源的正极相连,然后,把它们一起放在电镀槽中。电镀槽中含有欲镀覆金属离子的溶液(当然还有其他物质)。当直流电源和电镀槽接通时,就有电流通过,欲镀的金属便在阴极上析出。电镀装置示意图如图1-1所示。

实际电镀过程比上述过程要复杂很多,这可从以下几个方面看出:

首先,从电源设备来说,以前多用蓄电池和直流发电机,而现有多采用硒或硅整流器及可控硅电源设备。在供电方式上,以前多采用直流电源,现在为提高镀层质量,常采用周期换向电流、交直流叠加和脉冲电流等。

其次,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,而现在逐步采用了机械化和自动化设备。例如,各种各样的电镀机器已在我国各地投入生产,减轻了劳动强度,提高了生产效率。更先进的是采用计算机控制,操作者远离镀槽,用计算机来监控电镀设备的运行。

第三,从电镀品种来说,常用的单金属电镀有20种左右,合金电镀有20多种,而进行过研究的合金镀层则有230种。这样多的品种,所用的电解液也是千变万化的,只有很好地控制工艺规范,才能得到合格的镀层。

诚然,作为金属镀层,不管其用途是什么,人们对它提出了一些共同要求,即镀层的结构应该是致密的,镀层厚度应该是均匀的,镀层与基体的结合应该是牢固的。这些是对镀层的最基本要求。

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、提高耐蚀性能、抗磨损、减少摩擦以及其他物理特性。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工业、无线电电子工业、仪器仪表制造工业、国防工业(兵器、飞机、舰船、火箭及航天等)、交通运输及轻纺工业。仅机械产品中,需要电镀的零件常达70%~80%,甚至更多。随着社会主义建设事业的飞速发展,黑色金属、有色金属及非金属材料

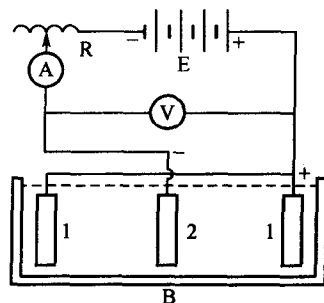


图1-1 电镀装置示意图

E—直流电源; A—直流电流表;
V—直流电压表; R—可变电阻; B—电
镀槽; 1—阳极; 2—阴极。

零件的数量将会增加,这势必给电镀工业提出更加繁重的任务。

1.2 电镀层的选用原则及分类

零件进入镀液进行电沉积,并非都能得到良好的镀层,必须满足以下条件方可成为具有应用价值的镀层: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,能够承受一定的外力强度而不被破坏;第二,镀层必须完整覆盖基体,基体均匀,这样即使出现局部的缺陷,也可以达到防护的效果;第三,镀层的组织致密,孔隙率低,要求具有一定的厚度,能够有效地保护外界环境对基体的腐蚀。此外,镀层还需有较好的外观质量,不存在明显的针孔、麻点、划伤等缺陷。

1.2.1 电镀层的选用原则

每一种镀层都具有独特的性质与用途,在选择镀层时除需要考虑镀层的应用性质外,还应考虑加工工艺及成本等问题。

1. 零件的工作环境及要求

绝大多数零件的电镀要求有良好的防护性,环境因素是金属材料发生腐蚀的根本条件,如大气环境(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要考虑的问题。与此同时,还应考虑电性能、磁性能等特定的功能。

2. 零件的种类与性质

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着很大的影响,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。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和适当的厚度,而且还应根据材料的种类选择与其相应的前处理工艺,才可以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无法镀上镀层,或镀层不均匀。一般情况下,对于较细的管状零件其内壁很难得到完整的镀层,则通常采用化学镀的方法,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. 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,但并非是永久性的。特别是防护性镀层,经过一定的时间仍需要进行修复或更换。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,使得零件在使用期内能够安全、可靠的工作。

1.2.2 电镀层的分类

电镀层有多种分类方法,可以根据在金属腐蚀过程中镀层与基体间的电化学关系来分类,也可以按照镀层的使用目的来分类,还可以根据镀层的结构来分类。

按照镀层的使用目的,可以粗略地将它们分为功能性镀层和防护—装饰性镀层两大类。既能防护制品免受腐蚀,又能够赋予制品某种经久不变的光泽外观的镀层,在生产

与生活中的使用量很大,这就是防护—装饰性镀层。

防护—装饰性镀层多半是由多层镀层组合而成,即首先在基体上镀上“底”层,然后再镀上“表”层,有时还要有“中间”层。之所以如此,是因为很难找到一种单一的全局镀层能够同时满足防护与装饰的双重要求。一些镀层金属虽然防腐蚀能力很强,但在使用条件下不能持久保持光泽,而且往往质软、易磨损。另外一些镀层金属虽然防腐蚀能力较差,但它能赋予制品外表以悦目的光泽,且不易磨损,在使用条件下这种光泽外观可保持经久不变。因此,人们发现并利用了它们各自的长处,对其进行一定的搭配使用,弥补了它们各自的不足,从而得到既耐腐蚀又美观耐磨的多层防护—装饰性镀层。汽车、自行车、摩托车、钟表等产品的外露部分的光泽镀层均属此类。目前国内多半使用 Cu/Ni/Cr 或 Ni/Ni/Cr 等组合镀层。

在防护—装饰性镀层中,以防护钢铁材料免遭大气腐蚀为主要目的的镀锌层应用最广。在海洋气候条件下,通常选用镀镉层。然而考虑到镉对于环境污染的严重性,近年来多采用锌基合金镀层取代镀镉层(主要是锌镍合金,将在本书第4章介绍)。

功能性镀层是利用镀层金属的各种机械、物理、化学性能来满足各类场合的需要,根据镀层的性能,又可将它们分为以下几类。

1. 耐磨和减磨镀层

耐磨镀层主要是靠提高制品的表面硬度来增加其抗磨损能力,在工业上多采用镀硬铬,如各种轴和曲轴的轴颈,印花辊的辊面,发动机的汽缸内壁,活塞环、冲压模具的内腔等。减磨镀层多用于滑动接触面。在这些接触面上电镀一层能起固态润滑剂作用的韧性金属(减磨合金),就可以减少滑动摩擦。这种镀层多用在轴瓦和轴套上,如镀锡、Sn-Pb 合金、Sn-Pb-Sb 三元合金等。

2. 修复性镀层

一些重要的机械零部件,如各种轴、花键、齿轮及压辊等,在使用过程中被磨损,或在加工过程中磨削过度,均可用电镀法予以修复,使其重新发挥作用。可用于修复尺寸的镀层金属有铜、铁、铬等。

3. 抗高温氧化镀层

不少生产部门需要使用高熔点的金属材料制造特殊用途的零部件,但这些材料有可能在高温下被氧化(高温腐蚀),而使零部件损坏。为解决此问题,可在零件表面镀上高温抗氧化层。例如,转子发动机内腔需用镀铬防护,喷气发动机转子叶片也可采用合金镀层。在特殊情况下,甚至可采用 Pt-Rh 合金镀层作为高温抗氧化层。

4. 导电性镀层

在电子工业中需要大量使用能提高表面导电性能的镀层。在通常情况下,可以镀铜或镀银。既要求导电性能好,同时还要具有一定的耐磨性时,则可镀以 Ag-Sb、Ag-Ni、Au-Sb、Au-Co 等合金。银与氧化铜等微粒形成的复合镀层具有较强的抗电蚀能力,可用它来取代整体纯铝制备电触头,用于开关、继电器等装置。另外在高频波导管的生产中,大都采用镜面光泽的镀银层。

5. 磁性镀层

电子计算机设备中的磁环、磁鼓、磁盘、磁膜等储存部件均需使用磁性材料,目前多采用以电镀法形成的镀层来满足这方面的要求。通过改变电镀工艺参数,还可以调整镀层

的磁性能参数。常用的电沉积磁性合金有 Ni-Fe、Fe-Ni、Co-Ni 和 Co-Ni-P 等。

6. 可焊性镀层

一些电子元器件组装时,需要进行钎焊。为了改善它们的焊接性能,需要镀以锡、银或 Sn-Pb 合金等。

7. 热处理用镀层

为了改善机械零件的表面物理性能,常常需要进行热处理。但是,如果零件的某些部位在热处理时不允许改变它原来的性能,就需要把这个部位局部地保护起来。例如,防止局部渗碳需镀铜,防止局部渗氮则应镀锡。

8. 其他功能镀层

在生产实践中应用的其他功能镀层还有很多。例如,为了抵抗硫酸以及铬酸的腐蚀,可以镀铅;为了增强钢丝与橡胶热压时的黏合性,可以在钢丝上镀黄铜(Cu-Zn 合金);为了消光或吸收光能转变为热能,可镀黑镍、黑铬;为了增加反光能力,可以镀铬、银或高锡青铜等。

根据在金属腐蚀过程中镀层与基体间的电化学关系,可将它们分为阳极镀层和阴极镀层两类,如图 1-2 所示。如在铁上镀锌时,由于锌的标准电极电势比铁低,当镀层有缺陷(针孔、划伤等)露出基体并且有水汽凝结于该处时,则铁锌电偶就形成了如图 1-2(a)所示的腐蚀电池。此时锌作为阳极而溶解:

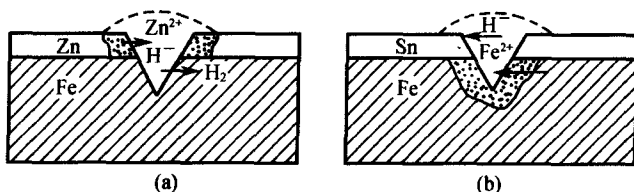
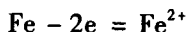


图 1-2 阳极镀层与阴极镀层

(a) 阳极镀层; (b) 阴极镀层。

而铁作为阴极,可能是氢离子在其上放电而析出氢气,也可能是氧分子在该处还原,但铁并未受到腐蚀。这种情况下的镀层称为阳极镀层。在致密无孔时,阳极镀层对基体起机械保护作用。当镀层破损时,它对基体起电化学保护作用。从防止黑色金属腐蚀的角度来看,应尽可能选用阳极镀层。

如果把锡镀在钢铁制品上,当镀层有缺陷时(图 1-2(b)),由于在铁锡电偶中,锡的标准电极电势比铁高,它是阴极,因而腐蚀电池的作用将导致铁的阳极溶解:



这时,在作为阴极的锡上,发生氢离子或氧分子的还原。这样一来,镀层尚存,而镀层下面的基体却被腐蚀破坏。这类镀层就是阴极镀层。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,反而起了加速腐蚀的作用。金属的电极电势随介质与工作条件的不同而发生变化,因而镀层究竟是阳极镀层还是阴极镀层要看它所处的介质和环境来定。对铁而言,在通常条件下,锌是典型的阳极镀层,

但在 70℃ ~ 80℃ 的热水中, 锌的电极电势却变得比铁高, 因而成了阴极镀层。又如锡对铁来说, 在一般条件下是阴极镀层, 但在有机酸的介质中却变成了阳极镀层。

值得注意的是, 并非所有的电极电势比基体金属低的金属, 均可作为防护性镀层。有时尽管是阳极镀层, 但若它自身在介质中不稳定, 就会迅速被介质破坏, 而失去对基体的保护作用。锌在大气中是黑色金属的阳极镀层, 其自身又能形成碱式碳酸锌保护膜, 因而很稳定。但是在海水中, 对铁而言, 锌虽仍为阳极镀层, 但由于它在氯化物溶液中很不稳定, 很快便被破坏, 从而失去了对基体全属的保护作用。所以, 在海洋环境下工作的仪表都不能使用镀锌层。

再有一种分类方法, 即根据镀层的结构将镀层分为三大类。第一类是简单镀层, 以一层金属即可完全满足使用要求, 如镀锌层和镀铬层。第二类是组合镀层, 这是以几层相同金属 (如暗镍、半光亮镍、光亮镍) 或不同金属 (如铜、镍、铬) 层通过叠加而成的多层镀层。第三类是复合镀层, 这是由固体微粒 (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。

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, 英国的埃尔余顿申请了氰化镀银的第一个专利, 并用于工业生产, 这是电镀工业的升始。埃尔余顿提出的镀银电解液和现在相同。人们常说氰化物电镀到现在已有一百多年历史, 就是从 1840 年开始算起的。1840 年, 雅柯比申请了从酸性溶液中电铸铜的第一个专利。1843 年, 双性硫酸铜镀铜用于工业生产, 1843 年, R. 博特杰提出了镀镍。1915 年, 实现了用酸性硫酸锌对钢带进行镀锌。1917 年, 普洛克特提出了氰化物镀锌。1923 年—1924 年, C. G. 芬克和 C. H. 埃尔德里奇提出了镀铬的工业方法。国外的电镀工业逐步发展成为完整的工业体系。

我国电镀工业的开始时间无据可查, 但是, 其发展史大致分为两个阶段: 1949 年以前和 1949 年以后至今。

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。在大型的汽车制造厂、船舶制造厂、无线电电子工厂、飞机及仪表制造厂、导弹和卫星制造厂内都设有电镀车间, 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。

改革开放以来, 我国电镀行业通过专业化调整和改组, 缩短了与国外先进国家之间的差距, 但仍存在一定问题。如在电镀前、后处理, 耐蚀性电镀, 防护与装饰性电镀, 功能性电镀、电镀用原辅材料与设备, 三废处理等方面, 与国外的先进技术尚有一定的差距。

随着改革的不断深入, 科学技术的不断发展, 我国的电镀工业在近 20 年来进入了飞

速发展的时期,新技术、新成果层出不穷。现代化建设的要求推动了电镀工业的进步与发展,同时也提出了更高的要求。

1. 镀层的种类不断增加

根据生产的要求,镀层的品种在不断增加。一般生产中用做镀层的单金属不过 20 种,加上使用过和研究过的合金镀层,则可达到数百种之多。如果再把不溶于水的固体微粒与金属共沉积而形成的复合镀层计算进去,则可镀的品种数量将进一步增加,从而满足生产的需要,并在生产的要求下进一步增加。

2. 基体材料的品种极大的丰富

随着科学技术的发展,需要在其上镀覆金属层的基体材料品种也越来越多。除了通常在钢铁和铜等基体材料上电镀外,还实现了在轻金属(铝、镁及其合金)及锌基合金压铸件上的电镀。此外,还发展了在非金属材料上的电镀,除了常见的在塑料上的电镀外,还实现了在玻璃、陶瓷、石膏以及纤维等上面的电镀。基体材料的品种得到了极大的丰富与发展。

3. 电镀工艺水平得到发展与提高

在广大电镀科技工作者的努力下,电镀工艺方面有了非常大的变化。电镀添加剂的开发,对电镀工艺的发展有着非常重要的作用。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,对改善镀液性能和镀层质量产生了重要的影响。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),省掉了抛光工序,不仅能够提高产品质量,还可节约贵金属材料、动力及劳力,改善工人的劳动条件,提高劳动生产效率,并有利于实现生产自动化。

为了解决环境污染问题,近年来在向镀液无毒和低毒化方面的发展中,也取了相当大的成绩,一些新的工艺配方已投入使用。

对高速电镀与脉冲电镀等新工艺的开发,近年来也取得了可喜的成果。例如脉冲电镀,是指使用能产生脉冲电流的电源,在一定频率和一定宽度的脉冲电流下进行电镀。与一般直流电镀相比,脉冲电镀可明显提高镀层质量,降低镀层的孔隙率,提高镀层与基体的结合力,改善镀层在基体表面上的分布状况,提高镀层的耐磨性和其他一些物理机械性能等。当前脉冲电镀主要用于贵金属电镀(特别是镀金)。此外,脉冲电镀的阳极氧化已进入生产实用阶段。

近一个时期,电镀生产设备方面的革新速度相当快,已由简单的手工操作迅速地发展到机械化,并形成了各式各样的自动电镀生产线。一些工艺参数采用计算机控制的电镀生产线也已经在生产中使用。另外,一些辅助性设备,如过滤机、无油空气压缩机、添加剂自动加料机、清洗机及干燥机等也都有了不小的发展和变化。

总之,尽管电镀工业已经发展了 160 多年,但它依然生气勃勃,这是一门既成熟而又年轻的科学,广大电镀科技工作者理应大有作为。