

DIANDUCENG TUICHU JISHU

电镀层 退除技术

刘仁志 编著



化学工业出版社

DIANDUCENG TUICHU JISHU

电镀层 退除技术

◇ 普通会员 ◇ 银卡会员 ◇ 金卡会员 ◇ VIP 会员

刘仁志 编著

姓名: 性别: 学历:
地址: 邮编: 电话:
单位名称: 部门:
职务: 电子邮箱: mail:



化学工业出版社

图书出版 印刷装订

· 北京 ·

电镀工作中,因为工艺或研究的需要,或者因为操作失误、管理不当要返工重镀,都要用到退镀技术。本书专门阐述退镀技术,作者从全局的角度讨论产生退镀的原因和避免不必要退镀的方法,重点介绍退镀技术的原理、方法、工艺流程、退镀液配方和工艺参数,还特别关注了退镀操作中的环境保护和安全问题。本书中关于镀层的检测、鉴定及分析等方面的技术内容,也是读者、特别是科研型读者重要的技术资料。

本书适宜于电镀生产、管理及科研开发的读者阅读,也适宜于相关专题的研讨班、培训班教学参考。

图书在版编目(CIP)数据

电镀层退除技术/刘仁志编著. —北京:化学工业出版社, 2007.7

ISBN 978-7-122-00507-6

I. 电… II. 刘… III. 电镀 IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 078786 号

责任编辑:段志兵
责任校对:吴 静

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:北京市彩桥印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张6¼ 字数157千字
2007年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:16.00 元

版权所有 违者必究

前言

在电镀生产过程中，对于电镀后质量不合格的产品，进行返工重新电镀的情况时有发生。在进行返工重镀前，将已有的镀层退除成为必不可少的步骤。因此，如何将已经镀上的镀层进行退除处理，是任何一个完整的电镀工艺都要加以考虑的问题。并且许多电镀工艺资料和手册，在分述各个镀种时，都要在每个镀种的末尾附上镀层退除的方法。即使是实行了全面质量管理和 ISO 9000 质量管理体系的单位，加强了过程的控制和强调了预防性措施，也不可能完全不要退镀技术。同时，在进行工艺研发和镀层鉴定等技术开发时，也经常要用到退镀技术。这就使电镀层的退除技术至少在当前是一项不可缺少的技术。但是，目前所能查找到的镀层退除技术几乎都是散见于各个镀种资料当中，并且也未尽其详。这使得处在生产和科研一线的人员查找起来很不方便。编写一本专门集中介绍电镀层退除技术的书籍成为很现实的需要，于是这本《电镀层退除技术》也就应运而生。

本书从全局的角度来考察退镀技术，而又有详细具体的各种镀层的退镀方法，以及退镀过程中要加以注意的事项和经验教训，实用性很强，是从事

电镀生产和技术工作的各类人员的必备参考书之一。相信读者可以从这本书获得比较全面的退镀知识。限于作者的阅历，有些见解不一定正确，希望读者不吝指正，以便有机会修订和增补。

刘仁志
2007 年 5 月

目录

第 1 章 关于电镀层	1
1.1 认识电镀层	1
1.1.1 电镀层的种类	1
1.1.2 电镀层的组合	5
1.1.2.1 单一镀层与基体间的电位关系	5
1.1.2.2 镀层之间的电位关系	7
1.1.2.3 镀层与基体和镀层与镀层之间的合金化倾向	8
1.1.2.4 其他需要考虑的因素	9
1.1.3 电镀层的后处理状态	9
1.1.3.1 钝化处理	10
1.1.3.2 电镀层涂饰	11
1.1.3.3 分子膜技术	13
1.1.4 镀层与基体的关系	13
1.1.4.1 镀层的基体材料	14
1.1.4.2 基体材料的加工状态	16
1.2 关于镀层的退除	17
1.2.1 为什么会发生退镀?	17
1.2.2 导致返工性退镀的原因	19
1.2.3 应该重视退镀技术	21
1.3 避免不必要的退镀	22
1.3.1 返工性退镀不可避免吗?	22
1.3.2 不退镀或少退镀的返工技术	23
1.3.3 关键是加强管理	25

参考文献	26
------------	----

第2章 电镀层退除技术及其原理————— 27

2.1 退镀技术的分类	27
2.1.1 物理退镀	27
2.1.2 化学退镀	31
2.1.3 电化学退镀	31
2.1.4 综合性退镀	32
2.1.4.1 综合退镀法	32
2.1.4.2 滚筒退除法	33
2.2 化学和电化学退除镀层的基本原理	33
2.2.1 金属的化学溶解	33
2.2.1.1 化学退镀过程	33
2.2.1.2 定量描述金属溶解过程的方法	36
2.2.1.3 影响金属溶解过程的因素	37
2.2.2 金属的电化学溶解	41
2.2.2.1 电化学退镀过程	41
2.2.2.2 电化学退镀的定量描述	44
2.2.3 影响退镀的化学和电化学现象	45
2.2.4 退镀中的缓蚀剂	46
2.3 退镀的通用流程和资源配置	47
2.3.1 确认基体和最表面层	48
2.3.2 确认镀层和镀层组合	49
2.3.3 合理选择退镀方法和工艺	50
2.3.4 退镀的资源配置	51
参考文献	52

第3章 电镀层退除的准备————— 53

3.1 退镀前的准备	54
3.2 镀层的确定	55

3.2.1	要知道将要退除的是什么镀层	55
3.2.2	关于未知镀层的鉴别	55
3.3	镀层厚度的确定	56
3.3.1	镀层厚度的仲裁法——金相法	57
3.3.2	其他破坏性测试方法	59
3.3.3	非破坏性测厚法——仪器测量法	63
3.3.4	镀层厚度的简便测试方法	64
3.4	基体材料的确定	65
3.4.1	确定基体材料	65
3.4.2	关于未知基体材料的鉴定	65
3.5	有机膜的退除	66
3.5.1	漆膜的退除	66
3.5.2	薄膜的退除	68
	参考文献	69

第4章 金属镀层退除技术————— 70

4.1	单金属镀层的退除	70
4.1.1	锌镀层的退除	70
4.1.2	铬镀层的退除	71
4.1.3	镍镀层的退除	73
4.1.4	铜镀层的退除	76
4.1.5	锡镀层的退除	78
4.1.6	银镀层的退除	81
4.1.7	金镀层的退除	82
4.1.8	其他金属镀层的退除	83
4.1.8.1	镉镀层的退除	83
4.1.8.2	铅和铅锡合金镀层的退除	84
4.1.8.3	铂、铑、钯镀层的退除	85
4.2	合金镀层的退除	86
4.2.1	铜锌合金（黄铜）镀层的退除方法	87

4.2.2	铜锡合金的退除	88
4.2.3	镍基合金镀层的退除	89
4.2.4	锡基合金镀层的退除	92
4.2.5	其他合金镀层的退除	93
4.3	组合金属镀层的退除	94
4.3.1	确定镀层的组合和基体	94
4.3.2	分步退除法	95
4.3.3	一步退除法	95
4.3.4	塑料电镀镀层一步退除法	99
4.3.5	镀层的滚筒电解退除法	100
4.3.5.1	滚筒退镀的工艺特点	100
4.3.5.2	滚筒电镀退镀工艺	101
4.4	阳极氧化膜和转化膜的退除	102
4.4.1	阳极氧化膜的退除	102
4.4.1.1	铝上阳极氧化膜的退除	102
4.4.1.2	镁上阳极氧化膜的退除	104
4.4.2	转化膜的退除	104
4.4.2.1	磷化膜的退除	104
4.4.2.2	转化膜的退除	105
4.5	退镀和重镀时的注意事项	105
4.5.1	防止退镀中的失误	105
4.5.2	退镀后的重镀	106
	参考文献	107

第5章 非返工性镀层退除 108

5.1	分析鉴别性镀层退除	108
5.1.1	未知镀层的鉴别	108
5.1.1.1	未知镀层的化学鉴别法	109
5.1.1.2	未知镀层的仪器分析法	111
5.1.2	合金镀层成分的分析	111

5.1.2.1	合金成分的化学分析	111
5.1.2.2	合金成分的仪器分析	122
5.1.3	基体分析需要的退除与基体鉴别方法	126
5.1.3.1	基体材料的化学鉴别法	126
5.1.3.2	材料鉴别的仪器分析法	127
5.2	工艺需要的镀层退除	128
5.2.1	生产性镀层的退除	128
5.2.1.1	印制线路板的退镀	128
5.2.1.2	防渗碳镀铜层的退除	129
5.2.2	用于镀层厚度分析的定量退除	130
5.2.2.1	铜镀层的定量退除	131
5.2.2.2	镍镀层的定量退除	132
5.2.3	局部镀层的退除	133
5.2.3.1	采用物理方法的局部退除	133
5.2.3.2	采用化学方法的局部退除	133
5.2.4	试验性镀层退除	135
5.3	挂具镀层的退除	135
5.3.1	正确制作和使用挂具	136
5.3.1.1	挂具的作用	136
5.3.1.2	挂具的形式和种类	137
5.3.1.3	挂具的制作与使用	138
5.3.2	挂具镀层的退除	139
5.3.2.1	挂具退镀的原则	139
5.3.2.2	挂具退镀的工艺	140
参考文献		142

第6章 退镀工艺的环境保护与金属回收————— 143

6.1	退镀工艺的环保问题	143
6.1.1	退镀工艺的“三废”治理	145
6.1.1.1	固体废弃物的处理	145

6.1.1.2	退镀中废气的治理	145
6.1.1.3	酸雾净化设备	147
6.1.2	退镀废水的治理	148
6.1.2.1	含铬废水的处理	149
6.1.2.2	含氰废水的处理	151
6.1.2.3	含重金属离子废水的处理	154
6.1.3	退镀排放水的回用和金属回收	155
6.1.3.1	含有色金属离子的废水处理和回用	155
6.1.3.2	排放水中的金属回收	157
6.2	退镀液的金属回收	158
6.2.1	珍贵的有色金属资源	158
6.2.2	有色金属的回收	160
6.2.2.1	铜的回收	160
6.2.2.2	镍的回收	162
6.2.2.3	其他重金属的回收	163
6.2.3	贵金属的回收	165
6.2.3.1	金的回收	165
6.2.3.2	银的回收	167
6.2.3.3	其他贵金属的回收	168
6.3	退镀操作的安全注意事项	170
6.3.1	安全生产的法律法规	170
6.3.2	退镀操作现场的安全注意事项	174
6.3.3	退镀防护用品的正确使用及保管	177
参考文献		178
附录 1 分析用镀层化学溶解法一览		179
附录 2 电解(库仑)法电解液成分一览表		180
附录 3 化学元素周期表		181

第 1 章

关于电镀层

在电镀过程中，因为各种原因会涉及到电镀层的退除。但是，关于电镀层的退除在各种电镀技术资料中却时有时无，更没有专门介绍电镀层退镀的专著。这本书主要就是针对这种情况而写的。

从某种意义上说，有电镀过程，就不可避免地有退镀的过程。因此，如果要想做好退镀工作，首先就要对电镀层有所认识。没有对电镀层的正确和比较深入的认识，要做好镀层的退除工作是很难的。因此，有必要在深入讨论镀层退除技术之前，对有关电镀层的知识加以介绍，使读者在认识电镀层以后，再来读关于电镀层的退除的内容，就会轻松许多。当然，对于长期从事电镀工作的人员和电镀专业技术人员，完全可以跳过这一节而直接阅读后面的其他章节。但是我们还是建议读者耐心地读一下这一章的内容。因为这是从退镀的角度来讲镀层，读后会有所启发。

1.1 认识电镀层

1.1.1 电镀层的种类

电镀是从含有所需镀层的金属盐溶液中电沉积金属镀层的电化学加工技术。据不完全统计，现在可以获得的各种工业镀层已经达到 60 多种，其中单金属

镀层有 20 多种，几乎包括了所有的常用金属或稀贵金属。至于合金镀层的种类就更多，有 40 多种。曾经或正在研究中的合金则更是多达 240 多种^[1]。合金电镀极大地丰富和延伸了冶金学关于合金的概念。很多从冶金方法难以得到的合金，用电镀的方法却可以获得，并且已经证明电镀是获得纳米级金属材料的重要加工方法之一。因此，电镀在现代制造领域是不可或缺的技术之一。

利用电镀技术可以获得的镀层包括大多数常用的金属，如金、银、铜、铁、锡、镍、钴等，可以参见表 1-1。这么多电镀层在工业各领域和日常生活中都有着广泛应用，其分类和用途可参见表 1-2。可以利用电镀加工进行装饰、防护或获得功能的基体材料参见表 1-3。

表 1-1 利用电镀技术可以获得的镀层

类别	可 获 得 的 镀 层		备 注
单金属镀层	铝、锌、镍、铁、镉、锡、铅、铜、铬、银、金、铂、钌、铑、钯、钴、钛、钨、铼、锶、铈等		铝目前要在非水溶液中电镀
合金镀层	铜锌、铜锡、铜锡锌、锡钴、锡镍、镍铁、锌镍、锌铁、锌钴、锡锌、镉钛、锌锰、锌铬、锌钛、镉锡、锌镉、锡铅、镍钴、镍钯、镍磷、铬镍、铁铬镍、铬钼、镍钨、银镉、银锌、银锑、银铅、金钴、金镍、金银、金铜、金锡、金铋、金锡钴、金锡铜、金锡镍、金银锌、金银镉、金银铜、金铜镉银		
复合镀层	载体镀层	复 合 材 料	载体镀层也就是复合镀层的金属基质，复合材料分散在镀液中，通过电镀与载体镀层共沉积
	镍	三氧化二铝、三氧化二铬、氧化铁、二氧化钛、二氧化锆、二氧化硅、金刚石、碳化硅、碳化钨、碳化钛、氮化钛、氮化硅、聚四氟乙烯、氟化石墨、二硫化钼等	
	铜	三氧化二铝、二氧化钛、二氧化硅、碳化硅、碳化钛、氮化硼、聚四氟乙烯、氟化石墨、二硫化钼、硫酸钡、硫酸锶等	
	钴	三氧化二铝、碳化钨、金刚石等	
	铁	三氧化二铝、三氧化二铁、碳化硅、碳化钨聚四氟乙烯、二硫化钼等	
	锌	二氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、碳化硅、碳化钛等	

续表

类别	可获得的镀层		备注
复合镀层	载体镀层	复 合 材 料	载体镀层也就是复合镀层的金属基质,复合材料分散在镀液中,通过电镀与载体镀层共沉积
	锡	刚玉	
	铬	三氧化二铝、二氧化铈、二氧化钛、二氧化硅等	
	金	三氧化二铝、二氧化硅、二氧化钛等	
	银	三氧化二铝、二氧化钛、碳化硅、二硫化钼	
	镍钴	三氧化二铝、碳化硅、氮化硼等	
	镍铁	三氧化二铝、三氧化二铁、碳化硅等	
	镍锰	三氧化二铝、碳化硅、氮化硼等	
	铅锡	二氧化钛	
	镍硼	三氧化二铝、三氧化铬、二氧化钛	
	镍磷	三氧化二铝、三氧化铬、金刚石、聚四氟乙烯、氮化硅等	
	镍硼	三氧化二铝、三氧化二铬、二氧化钛	
	钴硼	三氧化二铝	
	铁磷	三氧化二铝、碳化硅	

表 1-2 电镀层的分类和用途

类 别	用 途	电镀层(单一镀层、合金镀层和复合镀层)
机械类	耐磨损、耐摩擦	硬铬、镍磷、镍碳化硅、镍氮化硼、钴碳化铬、镍碳化硼、镍磷碳化硅
	自润滑	镍二硫化钼、镍氟化碳、银镉、锡铅、铜石墨、镍聚四氟
	修复性	厚镍、硬铁
	强化合金	镍三氧化二铝、镍二氧化钛、铁三氧化二铝、镍络
	电铸	铜、镍、铝、钨、钼、硼化钛、镍铁钴
电子类	导电性	塑料电镀、印刷线路板、波导等用的铜、银、金、锡
	电接触	金、金钴、金镍、金碳化钛、金碳化钨、银铜、锡镍
	电阻	镍磷、镍硼、镍钴硼、镍钼硼、镍钨磷
	可焊性	锡、锡铅、钎
	超导体	铷、铷锆、铅铋

续表

类 别	用 途	电镀层(单一镀层、合金镀层和复合镀层)
化学类	防护性(耐蚀性)	锌、镉、铅、锌合金、铬镍铁、锡镍、铂、铱、钽、铟
	装饰性	铜—镍—铬、锡镍、锡钴、金、银、
	有机物复合	锌环氧树脂、锌 ABS 塑料等
	电极材料	镍二氧化钛、镍氧化钴、镍硫、镍硼、镍磷、铂钼
光学、热学	光电转换	硫化镉、硅、锗、碲碲
	彩色镀	镍荧光颜料、铬着色、锌着色等
	太阳能吸收	黑镍、黑铬、黑色铬钴、黑色化学镍等
	耐热性	铬镍、镍钨、钴钨、镍钼、钴钼、铬镍铁
磁性	软磁性	镍铁、镍铁钴
	硬磁性	钴磷、镍钴磷、钴铁磷

表 1-3 可以在其上获得镀层的基体材料

种 类	材 料
普通金属及合金	各种普通钢铁、高碳钢、低钢 不锈钢 铜 各种铜合金、黄铜、青铜等 锡及锡合金 锌及锌合金
轻金属及合金	铝及铝合金 镁及镁合金
贵金属及合金	金及金合金 银及银合金 镍、钯、铂等金属
塑料、树脂	ABS、PP、PC、PSF、PS、PVC、PTFE、PF、POM、PMMA、 TCA、PA、PET、PE 等
树脂复合材料	聚酯玻璃钢、环氧树脂玻璃钢、其他树脂与玻璃纤维复合 材料等
其他非金属材料	木材、石膏、玻璃、布料等

由以上三张表中所列的镀层及其应用领域可知，电镀在现代制造业中占有相当重要的地位，并且几乎所有的现代结构材料都可以用到电镀技术。当然这么多的镀种和这么多的不同材料，对电镀的适应性是不完全一样的。电镀的质量标准和实际质量状况也是不一样的，因此，在实际电镀加工中出现要将电镀层退除的情况在所难免。还有一些其他需要将镀层退除的理由，这在后面的内容中将都会讨论到。

1.1.2 电镀层的组合

前面说到的这些电镀层，除了镀锌等少数镀种可以在金属基体上以单一镀层使用外，大多数镀层都必须采用组合镀层的形式，即需要有底镀层和中间镀层，才能发挥其功用。因此，了解电镀层的组合的规律和性能，对于镀层退除也是至关重要的。由于不了解多层镀的特点而导致的退镀报废，是经常发生的事。

这么多电镀层为什么不能单独用作单一镀层？这是与镀层的性能以及各种金属的物理化学性质不同有关的。

由表 1-2 可知，电镀层有一二十种用途。同时，随着材料科学和表面技术的进步，电镀层的用途还会有所增加和发展。但是，不论用于何种目的，在选用镀层时，都要考虑基体材料的性质，并根据不同的基体选用不同的镀层和镀层组合。

在考虑基体材料的性质时，金属的化学活性亦即其组合时的电极电位是必须考虑的因素，当然还有其他需要考虑的因素。这些因素不仅在选择镀层时是重要依据，在退除镀层时，也是重要依据。这是所有从事镀层退除操作的人应该认识清楚的。

1.1.2.1 单一镀层与基体间的电位关系

了解镀层与基体之间的电位关系，可以确定镀层对基体保护作用的性质。如果镀层的化学和电化学性质比基体活泼，当发生腐蚀时，镀层将优先腐蚀而对基体起到电化学保护作用。比如钢铁上镀锌。如果基体化学或电化学性质比基体活泼，比如钢铁上镀铜，当

发生腐蚀时，基体先腐蚀而导致镀层下的基体出现严重孔蚀现象。为了防止发生孔蚀，需要进行多层镀以减少或消除镀层上的针孔。而确定金属活泼性的一个重要指标就是这种金属的标准电极电位，并由镀层与基体的电极电位的关系引出了阴极性镀层和阳极性镀层的概念。那么什么是阴极性镀层，什么又是阳极性镀层呢，我们有必要在这里温习一下它们的定义。

（1）阴极性镀层

当镀层金属的电位比基体金属的电位正，也就是基体比镀层的金属活泼性更大时，这种镀层就叫阴极性镀层。这种镀层在使用条件下，只有镀层完整地将基体包覆起来，没有孔隙等缺陷，才能起到保护基体的作用，也叫机械保护作用。如果镀层不完整或有孔隙、破损，当发生腐蚀的时候，基体会受到腐蚀而损坏，镀层反而不发生腐蚀，并且因此而使基体腐蚀速度更快。比如钢铁上镀铜、镀镍等。

（2）阳极性镀层

当镀层金属的电位比基体的负，也就是镀层金属的活泼性比基体金属的大，这种镀层就叫阳极性镀层。在使用条件下，镀层遇有腐蚀介质时，镀层先腐蚀而保护基体不受腐蚀，具有牺牲镀层保护基体的特点。典型的如钢铁上镀锌等。

显然，在选择镀层时应该以阳极性镀层为好，这也是大多数钢铁制品采用镀锌层的原因。但是从电镀技术的实际应用情况来看，除了镀锌，采用单一镀层的情况并不是很多的。并且，即使是镀锌，也并没有让锌镀层保持其负电性的活化状态，这是很多谈论锌镀层是阳极性镀层时的资料所忽视了的。事实上，所有镀锌层都必须经过钝化处理，才能有效发挥其保护作用。也就是说，我们在一般情况下仍然希望镀层有较正的电位，也就是处于钝化的状态。只有当这种状态被破坏时，才希望它发挥牺牲电极的作用。

当然，大多数产品的电镀不是只镀单一的镀层，而是采用多镀层组合的方式。这在后边的退镀工艺中将专门讨论这种情况。非金