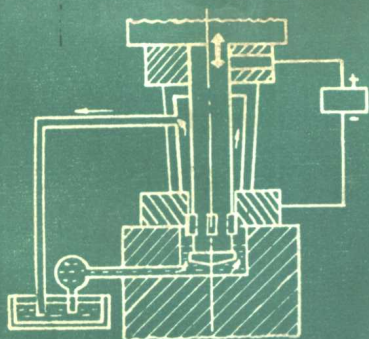


GAOSU
DIANDU

李铭华 袁诗璞 黄渭澄 刘远辉编



四川人民出版社

高速电镀

高 速 电 镀

李铭华 袁诗璞 编
黄渭澄 刘远辉

四川人民出版社

一九八〇年·成都

高速电镀

李铭华、袁诗璞 等编

四川人民出版社出版 (成都盐道街三号)

四川省新华书店发行 成都印刷一厂印刷

开本787×1092毫米1/32印张6.25 插页1 字数103千

1980年2月第一版 1980年2月第一次印刷

印数: 1—7,300册

书号: 15118·31

定价: 0.52 元

序 言

我十分高兴地向读者们推荐这本书——《高速电镀》。

要搞现代化，就需用先进的现代化的科学技术来提高我们的生产技术，来武装我们的工业。就电镀来讲，为了适应中国工业现代化的需要，迫切地要求我们结合我国的实际，推广应用先进的电镀技术，《高速电镀》正是为此而写的。

我们知道，电镀已有一百多年的历史。它是一个电化学的过程。普通电镀由于受到某些因素的限制，所以其镀速是较慢的，远远不能适应生产发展的需要。电镀的速度能不能加快？怎样才能加快？近十多年来国外有不少的人为了加快电镀的速度，加强了这方面的研究工作，提出了多种新的电镀工艺方法，有的比较成功，已投入了小批生产。我们常把这些工艺方法统称为“高速电镀”。

高速电镀的确很快，如过去镀铬、镍需要的时间是一小时，而用高速电镀可以缩短到几分钟。它的成功，使我们赢得了时间，从而节约了电力、人力，改善了工厂环境（可以使电镀系统封闭循环），缩小工厂面积，大大提高了劳动生产率，还为电镀的自动化创造了非常有利的条件。同时也给电解铜矿等提供了新的工艺技术方向。

这本书对高速电镀这一新工艺的进展概况、基本原理、

工艺参数、设备原理等都作了介绍。可贵的是，作者还介绍了他们在“液流法”“振动法”等高速电镀工艺方面的实践情况，对我们学习研究这项新工艺大有帮助。高速电镀现在还处在试生产阶段，尚未十分成熟，需要更多的人勇于实践、加强试验研究，在实践中日臻完善，不断得到推广。我们相信，这本书在促进我国高速电镀的发展，将发挥它应有的作用。

本书的几位作者都是《电镀技术》一书的主要编写者，他们从美、日等国有关文献和有关杂志中采选了不少材料，使得本书内容更较丰富。

今年是全党的工作着重点转移到社会主义现代化建设的第一年，推广先进技术，促进生产力的发展，使科学技术转变为切实的生产力，是实现重点转移的重要措施。《高速电镀》的出版，正是时候，作者们的辛勤劳动一定能够结出硕果。

愿高速电镀之花开遍祖国大地！

成都市科协 周孟璞

一九七九年五月

序 言

• 1 •

第四节	高速电镀时电极表面的温升·····	(93)
第四章	高速电镀的方法 ·····	(101)
第一节	强制溶液在阴极表面流动的方法·····	(101)
第二节	阴极在电解液中的运动·····	(116)
第三节	在电解液中磨擦电极表面的方法·····	(121)
第四节	其它方法·····	(129)
第五章	高速电镀设备简介 ·····	(136)
第六章	关于高速电镀的镀层性质 ·····	(154)
第七章	高速电镀的初步实践 ·····	(159)
第一节	液流法镀铬的实践·····	(159)
第二节	振动法电镀试验·····	(166)
附录：译文两篇 ·····		(172)
高速电镀的方法及存在的问题·····		(173)
使用不溶性阳极的高速镀镍方法·····		(186)
参考文献 ·····		(193)

第一章 普通电镀与高速电镀

对于任何一种加工过程，都希望做到优质、高产、低消耗。要达到这些要求，必须采用科学的先进的生产方法和管理方法。对于可能造成环境污染的加工过程，还必须对“三废”进行妥善处理及综合利用。就高产而言，首要的是要提高制品的加工速度而又不降低产品的质量。对电镀这种加工过程也不例外。

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，而使金属离子不断在阴极沉积为金属的加工过程。平常所说的电镀生产，实际包括的工艺要多些，一般把化学镀、黑色及有色金属的化学成膜，甚至磷化等也算作电镀。此处，仅对电解沉积而言，即狭义的电镀。

电镀，与作为湿法冶金的电解，虽然原理相同，不过要求高得多。电镀层作为装饰、防锈或赋予制品某些特殊性能（如焊接性、导电性、反光性、磁性、耐磨性等），对于镀层的色泽、厚度、光亮性、硬度、耐磨性、延展性、内应力、抗拉强度、疲劳极限等等都有一定的要求。当然，对于不同的镀层及使用条件，有不同的要求，但基本的要求是：

1. 与基体（被镀工件及中间镀层）结合力良好。

2. 镀层平滑、致密、外观良好。
3. 各部分镀层厚度均匀、深孔或凹部处也有一定厚度。
4. 有一定的机械强度。
5. 对于气候、环境及化学药品等有良好的耐腐蚀性。

要达到这些要求，完成一个制件的电镀，必须经过相当多的工艺过程，即研磨、脱脂、除锈、水洗、活化、电镀、干燥、镀后处理等。许多工艺流程还要交替进行。特别对于装饰防腐镀层，往往采用多层电镀，最初及中间还要磨光、抛光，其流程甚多。要提高电镀速度，除了各流程本身时间要短外，连接各流程的操作也必须迅速。本书仅就如何提高电镀这一流程本身的速度，作一些介绍。

第一节 普通电镀的镀速

怎样才能提高电镀速度呢？要弄清这一问题，还得从普通电镀的镀速谈起。

一、不考虑电流效率时的镀速

电镀，是一种电解加工工艺，它必须遵守法拉第电解定律。当电流通过电解质溶液时，与电源正极相连的阳极发生氧化反应，与电源负极相连的阴极发生还原反应。作为主要反应的是阳极金属溶解和阴极上金属的还原。不论什么电极反应，根据法拉第电解第一定律，电流通过电解质溶液，在电极上析出（或溶解）的物质的量 M 与通过的电量成正比：

$$\begin{aligned}
 M &= CQ \\
 &= CI t
 \end{aligned}
 \tag{1-1}$$

式中：M——在电极上起反应的物质的量

Q——通过的电量

I——电流强度

t——通电时间

C——比例常数

法拉第电解第二定律指出了比例常数 C 的意义。第二定律说：在电极上每析出（或溶解）一克当量的任何物质，所需的电量都是 96500 库伦。一般将这一数值以“F”表示，称为一法拉第。或者表述为：第二定律指出 C 为通过单位电量时电极上所析出（或溶解）的物质的重量，称为金属的电化当量（必须注意，电化当量的数值与所选用的单位有关）。

对于电镀时的阴极，通过的电量为：

$$\begin{aligned}
 Q &= It \\
 &= D_k \cdot S \cdot t
 \end{aligned}$$

式中：D_k——阴极电流密度（安培/分米²）
（平均值）

S——阴极上被镀面积（分米²）

当不考虑电流效率，即设所通过电量全部用于沉积金属时，由（1-1）式得：

$$M = CD_k St \tag{1-2}$$

这里 M 的单位为克，电化当量 C 的单位为克 / 安培·小时，而 t 的单位为小时。

又，金属的重量

$$\begin{aligned} M &= V \cdot d \\ &= S \cdot \delta_1 \cdot d \end{aligned}$$

式中：V——镀层金属的体积（厘米³）

d——镀层金属密度（克/厘米³）

δ_1 ——镀层金属平均厚度（厘米）

S——镀层面积（厘米²）

若 δ_1 以毫米为单位，S以分米²为单位，则

$$M = 10 S d \delta_1 \quad (1-3)$$

与（1-2）比较并整理而得：

$$\delta_1 = \frac{C \cdot D_k \cdot t}{10 \cdot d} \quad (\text{单位：毫米}) \quad (1-4)$$

以单位时间（小时）内镀层平均厚度（毫米）作为镀速 U_1 ，则

$$U_1 = \frac{C}{10 \cdot d} D_k (\text{毫米/小时}) \quad (1-5)$$

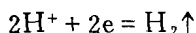
对于一定的镀种，金属一定，d、C均为常数。可见，镀速正比于阴极电流密度 D_k 。当不考虑电流效率时，要提高镀速，只需提高阴极电流密度即可。

二、考虑阴极电流效率时的镀速

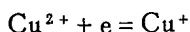
上述是假设阴极上通过的电量全部用于沉积金属，实际情况并不是完全如此。除在一定电流密度下的酸性镀铜及某些镀银等镀液几乎接近理想状况外，多数情况下，通过阴极

的电量都不完全用于沉积金属，有部分电量消耗在副反应上。这些副反应主要是：

1. 水溶液中氢离子在阴极上还原为氢气：



2. 某些高价金属离子还原为低价离子。如焦磷酸盐或乙二胺镀铜液中部分 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ：



3. 某些有机添加剂或有机杂质在阴极上还原、某些非镀取的金属离子还原共沉积等等。其中以氢离子的还原为主要副反应。

由于副反应消耗了部分电量，因而提出了电流效率这一概念。阴极电流效率可以这样来定义：

阴极电流效率

$$\eta_k = \frac{\text{阴极通过一定电量时,} \\ \text{电极上产物的实际重量}}{\text{通过同一电量时, 按电解} \\ \text{定律计算应获得产物重量}} \times 100\%$$

$$\text{或 } \eta_k = \frac{\text{根据阴极产物重量, 按} \\ \text{电解定律计算应消耗电量}}{\text{实际通过阴极的总电量}} \times 100\%$$

显然，当考虑电流效率时，式（1—2）应为

$$M = C \cdot D_k \cdot S \cdot t \cdot \eta_k$$

η_k 以 % 表示，式（1—4）应为：

$$\delta_2 = \frac{CD_k t \eta_k}{1000 d} \quad (1-6)$$

而式(1—5)则相应改为:

$$U_2 = \frac{C}{1000d} \cdot D_k \cdot \eta_k \quad (1-7)$$

此时的镀速 U_2 正比于 D_k 与 η_k 的乘积。因此,实际生产中需提高镀速,必须增大 D_k ,而且 η_k 要高。这就必须考虑 η_k 与 D_k 的关系。

在普通电镀所允许使用的电流密度下,有如图(1—1)所示的三种情况:

1. 电流效率不随电流密度的改变而改变(图中曲线 I),如硫酸铜镀铜属于这种情况。

2. 电流效率随电流密度的增加而增加(曲线 II),如镀铬属于这种情况。

3. 电流效率随电流密度的增加而减小(曲线 III),如所有氰化物电镀属于这种情况。

但是,假若再增加电流密度,即超过普通电镀的阴极电流密度规范,电流效率

总是会随着电流密度的增加而降低的。严重时,阴极大量析

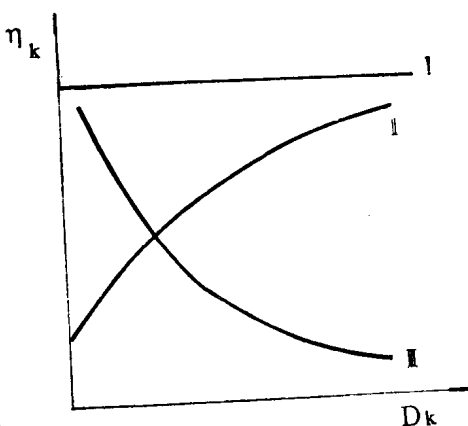


图1—1 较低电流密度下
 η_k — D_k 关系示意图

氢，根本得不到良好的镀层。也正因为如此，普通电镀都严格规定了一定的阴极允许的电流密度。要保证电流效率接近100%（某些镀种甚至最高只能达到70~80%），可使用的阴极电流密度仅为每平方分米数安培。镀铬虽然可使用每平方分米数拾安培的电流，但其效率在20%以下，因而镀速并不快。

三、提高镀速的困难

普通电镀在使用较大电流密度时电流效率下降，非但不高镀速，多数情况下反而会恶化镀层质量（少数情况下，电流效率较低时，可借助于阴极表面 H^+ 的还原而活化钢铁制件表面，以增加镀层与基体的结合强度，比如酸性和碱性活化预镀铜。但也仅能使用短时间，取得一薄层镀层则中止电镀）。而从前面的叙述已经知道，只有提高阴极电流密度与电流效率的乘积才能提高镀速。这一个在普通电镀上难以解决的矛盾，就限制了电镀的镀速，而高速电镀正是要设法解决这一矛盾。

当阴极电流效率降低时，氢气的析出有许多坏处：

1. 造成“氢脆”。在阴极上还原产生的氢原子，由于其直径较小，很容易渗入基体及镀层中，造成基体及镀层的晶格发生歪扭而产生大的内应力。某些氢集中的地方会造成应力集中，结果给在变形时的晶格滑移带来困难，使镀层及基体发硬、发脆，大大降低其机械性能。特别是渗入基体的氢，用一般的加温方法很难除尽（真空除氢效果较好），结

果后患无穷，会造成“氢致延迟断裂”。在使用过程中，其危害逐渐显现出来，严重时甚至造成整个机器出事故。特别在航空工业上，对于高强度钢危害更大，引起了人们的严重关注。

2.造成针孔和麻点。电解还原的金属与普通熔炼的金属不同处之一，是难免在镀层中存在针孔和麻点，特别当镀层薄时，针孔几乎是无法避免的。造成针孔的主要原因就是析氢。这种气体针孔，若放大观察可见有如慧星似的尾巴，通常孔四周有发亮的一圈。当一开始沉积金属时，就有一个小的氢气泡吸附在基体上，并在以后的过程中气泡一直未解析，则最后在气泡处产生一贯穿至基体的针孔。若气泡交替在镀层的某一处滞留，则该处镀层比周围薄，结果形成一小凹坑，这些凹坑就成为麻点。当然，针孔也可能由于镀前处理不良，局部有油污或镀液太脏以及基体金属本身缺陷所致，但常见的还是氢气造成的气体针孔。

3.造成镀层“烧焦”。在镀件上阴极电流密度较大的地方，特别是边角、四周，电流效率特别低，析氢严重， H^+ 还原为氢气，结果使阴极表面这些部位 OH^- 相应增加，即 P^H 升高，从而引起金属氧化物和氢氧化物在阴极表面与金属离子共沉积，造成疏松多孔的镀层，即所谓“烧焦”现象。

4.造成“起泡”。阴极上析出的氢气，有时吸附在基体金属的细孔内。当周围介质温度升高时，渗入的氢跑出基体，加上孔内氢气的热膨胀，造成局部的压力，当这种压力超过镀层与基体的结合强度时，则使镀层鼓起而成为小泡。

通常在锌、镉、铅等镀层上出现。有时刚镀出的镀件十分良好，存放一段时间后即在整个表面上散布鼓起的小泡。在碱性无氰镀锌上，若不注意，则易发生此现象。

氢的害处很大，所以许多情况下，其镀后处理的重要一环就是除氢。

增大阴极电流密度，除了因电流效率下降而造成许多弊病外，大的阴极电流密度，提供给电结晶的能量较高，这样，一方面晶核易生成，另一方面晶核的成长方向不限于平行于基体表面，同时也会在垂直于表面的方向上成长，甚至在三度空间成长，因而得到不合乎质量要求的粗糙或树枝状镀层。

除了基本的电化学因素外，电镀的其它一些要求也限制了电流密度的提高，如整平剂的整平能力下降，光亮剂的光亮效果减弱等等。

在全光亮酸性镀铜、半光亮和光亮镀镍中，常借助于整平剂到达阴极表面的速度不同，以及在表面凸凹两处吸附厚度不同而获得整平的目的。在表面的微观波峰处供应到的并吸附的整平剂较波谷处为多，导致金属离子放电较为困难，沉积的金属就少些，而波谷处沉积较多，起到整平作用。但是，随着电流密度的提高，供应给阴极表面的整平剂会减少，其吸附作用也降低，因而整平性能下降。整平剂要充分发挥作用，除了严格控制其浓度外，还必须控制其使用的阴极电流密度。

对于光亮剂的光亮机理，目前说法较多，尚无定论，各

种理论都能解释一些现象而不能解释另一些现象。但是，在使用光亮剂时总可以观察到相同的现象，那就是只有在一定的阴极电流密度范围内，光亮剂才有效果。从霍尔槽试片进行观察，发现电流密度过低或过高，镀层都不光亮。即使在正常电流密度下，对于大面积或形状复杂的镀件，也难以使整个镀层都光亮。过高的电流密度会使光亮剂失去作用，甚至加速其分解而降低使用寿命。

另外，当阴极电流密度过大时，镀液的分散能力会下降，造成镀层厚度分布更不均匀。

基于种种原因，普通电镀在现有操作条件下，大约每分钟仅能镀上一微米或一微米以下的厚度。

对于铁族元素，由于其交换电流密度较小，一般不用络盐即能电镀。一些简单盐类的酸性电镀，允许电流密度稍大。如目前采用的不对称交流电起镀的低温镀铁，其阴极电流密度每平方米可达三、四十安培，因而镀速较快。但是，其镀层渗氢量较大（也借此而增大镀层硬度）。对于某些弹性零件，特别是高强度钢是否适用，尚待探讨。目前主要用于加厚镀，以修复尺寸，代替价昂且污染较大的镀铬。

采用络盐电镀，一般允许电流密度就要小得多，镀速更难以提高。

要提高镀速，必须解决提高阴极电流密度而电流效率下降的矛盾。这就必须分析了解电镀的阴极过程和电沉积的历程，了解造成电流效率降低的原因并加以克服。