

C&P 腐蚀与防护全书

实用电镀技术

中国腐蚀与防护学会 主编
黄子勋 编著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

腐 蚀 与 防 护 全 书

实 用 电 镀 技 术

中国腐蚀与防护学会 主编

黄子勋 编著

化 学 工 业 出 版 社

工业装备与信息工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

实用电镀技术/黄子勋编著. —北京: 化学工业出版社,
2001.12

(腐蚀与防护全书)

ISBN 7-5025-3490-3

I. 实… II. 黄… III. 电镀-技术 IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 081022 号

腐蚀与防护全书

实用电镀技术

中国腐蚀与防护学会 主编

黄子勋 编著

责任编辑: 陈志良

责任校对: 陈 静

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行

工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11 1/2 字数 310 千字

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-3490-3/TQ·1447

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《腐蚀与防护全书》编委会成员

主任委员 肖纪美

副主任委员 石声泰 曹楚南 朱日彰 杨永炎 郭长生

顾问 张文奇 李 苏 沈增祚

委 员 (按姓氏笔划序)

火时中 王广扬 王正樵 王光雍 许维钧

刘国瑞 刘翔声 朱祖芳 杜元龙 杜发一

宋诗哲 劳添长 李兴濂 李志清 李铁藩

吴宝琳 吴荫顺 杨文治 杨 武 杨熙珍

杨 璋 张其耀 张承濂 顾国成 徐乃欣

徐兰洲 徐克薰 袁玉珍 傅积和 曾先焯

褚武扬 虞兆年 黎樵槃 戴新民

编辑组 吴荫顺 王光雍 褚武扬 袁玉珍

李志清 刘 威 陈志良 段志兵

序

腐蚀与防护科学是 20 世纪 30 年代发展起来的一门综合性技术科学，目前已成为一门独立的学科，并在不断发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各部门，给国民经济带来巨大损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 2%~4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元。搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。全面普及科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前亟待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控等六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》的编写工作曾得到腐蚀领域许多专家、工程技术人员及其所在单位领导的热情协助和支持，对此，表示衷心感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书编委会》

前 言

电镀技术发明至今已超过一个半世纪。在开始的一个世纪中，电镀只是作为一种装饰性的手工艺而缓慢地发展并逐步被人们所接受。直至 20 世纪初，电镀工艺才逐渐与科学的进展结合。经过一个世纪特别是近 50 年来的研究和发展，更主要是受到生产上大量需求的推动，目前已形成一个专门的研究领域并构成了庞大的产业。这个产业实际上包括了很多专业的电镀工厂和有关的公司，而更多的是附属于大生产的电镀车间和工段。因此，目前电镀已经成为一种不可缺少的生产工艺和工程科学的一个重要分支。

电镀是一种应用化学的工艺，近年来便不可避免地受到环境问题的巨大压力。但生产上的不可或缺的需求，迫使其加强研发和迅速采用新技术，从而已能逐渐地走出低谷。从近年的一些统计数字，电镀在防护装饰和工程应用方面一直占有涂饰市场 20% 以上的份额。在一些特殊领域，如电气、信息和国防领域，则发展更快。

本书力求以有限的篇幅，比较系统和全面地介绍作为重要的腐蚀防护手段的这个领域的各个方面。为了能更深刻地理解电镀的工艺技术，也较简扼地论述一些基础原理和结合讨论。由于电镀已经形成一个交叉且繁杂的工程领域，详细地探讨将会很累赘。目前国内已出版了多种手册类型的书籍，一些参考性的资料可以很方便查索。本书将着重介绍一些典型和可靠的工艺并加以评述，以便读者有所适从。同时也尽量引述一些最新的国外文献以供参考。

由于牵涉面广，书中的一些讨论仅能代表作者的观点供读者参照。错误偏颇之处，敬请读者见谅。

黄子勋

二〇〇一年七月

内 容 提 要

本书共 12 章 主要阐述电镀技术的基本原理、生产工艺和最新进展。书中除介绍常用的电镀方法外,也包括用电镀方法制备新型材料的实际应用和最近的研究

全书系统的叙述了电镀工艺的各个有关方面,并概括了该领域目前指导实践的基本概念、生产经验和科研成果。论述简明扼要,资料丰富,内容方便实用。

本书可供从事腐蚀防护、电镀生产、材料科学等方面从事实际工作的工程技术人员、研究和教学人员以及大专院校师生参考。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 分类和应用	6
1.2.1 电镀方法	7
1.2.2 镀层应用	8
参考文献	10
第 2 章 沉积原理	11
2.1 概述	11
2.2 镀液体系	12
2.3 电结晶过程	14
2.3.1 反应步骤	16
2.3.1.1 传质过程	17
2.3.1.2 表面转化	19
2.3.1.3 电化学步骤	19
2.3.1.4 相生成	21
2.3.2 电结晶	21
2.3.2.1 动力学	21
2.3.2.2 沉积物形态	24
参考文献	26
第 3 章 工艺参数	29
3.1 概述	29
3.2 电位与电流分布	30
3.2.1 宏观分布	30
3.2.2 微观分布	34
3.3 镀液与工艺选择	36
3.3.1 镀液选择	36
3.3.2 稳态与介稳沉积	38

3.3.2.1 稳态沉积	38
3.3.2.2 介稳沉积	40
3.4 阳极	48
3.5 表面完整性	50
参考文献	52
第4章 工艺流程	56
4.1 概述	56
4.2 工艺流程	57
4.2.1 工艺类型	57
4.2.2 工艺安排	59
4.2.3 典型工艺流程	62
4.3 前后处理与有关工艺	63
4.3.1 镀前准备	63
4.3.1.1 预备性工作	63
4.3.1.2 镀前处理	66
4.3.1.3 挂具与绝缘	76
4.3.2 镀后处理	79
4.3.2.1 附加防护	79
4.3.2.2 氢脆消除	81
4.3.3 清洗和干燥	86
4.3.3.1 冲洗	87
4.3.3.2 喷淋与喷雾	87
4.3.3.3 槽洗	88
4.3.4 退镀	93
参考文献	96
第5章 电镀溶液	99
5.1 概述	99
5.2 单体镀层	103
5.2.1 周期表Ⅰ至Ⅱ族	103
5.2.1.1 锌与镉	103
5.2.1.2 铜	109
5.2.1.3 银和金	115
5.2.2 周期表Ⅲ到Ⅵ族	118

5.2.2.1	锡	119
5.2.2.2	铅	123
5.2.2.3	铬	125
5.2.2.4	铝	133
5.2.2.5	钨金属	136
5.2.2.6	钨和类金属	138
5.2.3	周期表Ⅶ与Ⅷ族	139
5.2.3.1	镍	139
5.2.3.2	铁	153
5.2.3.3	钴和锰	155
5.2.3.4	铂系贵金属	156
参考文献		158
第6章 合金镀层		165
6.1	概述	165
6.2	铜基合金	167
6.2.1	镀黄铜	167
6.2.2	青铜	169
6.3	锌基合金	171
6.3.1	锌镍	172
6.3.2	锌钴和锌铁	173
6.4	镉基合金	174
6.4.1	镉锡	175
6.4.2	镉钛	176
6.4.3	镉镍	176
6.5	锡基合金	177
6.5.1	锡锌	178
6.5.2	锡镍	179
6.6	镍基合金	179
6.6.1	镍铁	180
6.6.2	镍磷	182
6.7	贵金属合金	183
6.7.1	金银	183
6.7.2	金铜	184

6.7.3	银钨	185
6.7.4	钨镍	186
6.8	三元合金	187
6.8.1	铬镍铁	187
6.8.2	镍铜钴	189
6.8.3	钴锡锌	189
6.8.4	钨钴钛	191
6.9	四元合金	192
	参考文献	192
第7章	复合镀层	197
7.1	概述	197
7.2	复合镀原理	199
7.3	复合镀工艺	205
7.3.1	颗粒材料	205
7.3.2	颗粒与镀液	209
7.4	复合镀层	213
7.4.1	耐磨镀层	213
7.4.2	润滑镀层	218
7.4.3	防护镀层	222
7.4.4	其他镀层和镶嵌镀	226
	参考文献	229
第8章	电铸	233
8.1	概述	233
8.2	模芯	235
8.2.1	永久性模芯	235
8.2.2	一次性模芯	237
8.2.3	模芯的预处理	238
8.3	电铸	240
8.4	脱模	244
8.4.1	永久性模芯	244
8.4.2	一次性模芯	245
8.4.3	后处理	246
	参考文献	246

第 9 章 化学镀	250
9.1 概述	250
9.2 化学镀原理	251
9.3 化学镀溶液	254
9.3.1 次磷酸盐镀镍溶液	254
9.3.2 硼化物镀镍溶液	258
9.3.3 其他还原剂	261
9.3.4 化学镀钴和贵金属	262
9.3.5 化学镀铜溶液	266
9.4 化学镀合金	271
9.5 化学复合镀	277
参考文献	279
第 10 章 其他镀覆方法	288
10.1 概述	288
10.2 浸镀和接触镀	289
10.3 刷镀	294
10.4 机械镀	297
10.5 高速镀	298
10.6 复合多层薄膜	301
参考文献	305
第 11 章 化合物和半导材料的沉积	309
11.1 概述	309
11.2 阴极上化合物的形成	310
11.3 半导化合物的沉积	312
11.3.1 II ~ VI 族化合物半导体的沉积	314
11.3.2 III ~ V 族化合物半导体的沉积	319
11.4 金属间化合物的沉积	320
11.5 超导材料的电镀制备	321
11.5.1 熔融盐	321
11.5.2 有机溶剂	322
11.5.3 超导材料的电镀制备	324
11.6 元素半导体	328
11.7 电泳和有机物的沉积	329

11.8 表面着色	332
11.8.1 黑色	333
11.8.2 古铜色	335
11.8.3 仿金色	336
参考文献	337
第 12 章 质量监控	344
12.1 概述	344
12.2 质控要求	345
12.2.1 设计和工艺选择	345
12.2.2 厂房设备与工艺	346
12.2.3 表面完整性	347
12.2.4 制度、维护与统计	349
12.3 检测方法	350
12.3.1 取样	350
12.3.2 物理测试	351
12.3.3 化学测试	353
12.4 电脑应用与最优化	354

第 1 章 绪 论

1.1 概 述

自从人类从石器时代进入铜器和铁器时代，表面防腐和镀饰的需要便伴随而生。铁器炼铸和加工技术的进步，使铁制器件的性能不断提高。然而，易锈的表面和迅速晦暗的外观，自然会迫使人们去寻找表面改性的良方。

中华文明在其漫长的发展过程中对于使用金属及其表面的涂镀和修饰工艺做出了杰出的贡献。历年的考古发现证明了我国古代在这方面的许多伟大发明。发掘出的文物不仅反映出先民早期的创造和发现，而且证明已有许多工艺实际上在历史的长河中通过代代相传、沿袭使用并从而不断地有所发展。在武器、器皿等的涂镀和修饰方面，其工艺的精湛与应用的广泛，领先于国外数百年而有的甚至领先近两千年。

考古发掘表明，我国早在六千年前已发现铜，而在五千年前的新石器时代就已有红铜器物，青铜器具的历史也有四千多年。青铜时代的金属技艺就达到了很高的水平。距今三千多年前的商代，便有热镀锡出现，殷墟研究表明，商代已开始用陨铁，而春秋时期已经流行炼铁。随后鍍金银、鍍白金等便已普遍使用。到了战国，就有烤蓝，防锈性能出色。关于烤蓝（氧化）、鍍、鍍（镀）等，张子高先生曾用现代分析方法做过考证^[1]。

表面精饰和用做镀前准备的脱脂、酸洗、机械磨光和抛光工艺，我国古代也达到了很高的境界。早在新石器时代，出土的器件就有磨光的痕迹。大量出土的秦俑，实际制作时已采用了机械磨抛光。西汉时期的铜镜更是至今负有盛名，古代在《淮南子》中就见有所描述。利用氧化铁做磨料的抛光技术，宋代已很广泛，这不仅

早于国外数百年，而且这种技艺至今仍在使用。酸洗作为镀前的清理，在古代也是必不可少的工作。汉代的《神农本草经》也提到过碱灰的作用。

生锈的记述，始见于唐代，说明我们祖先很早就已开始与腐蚀作斗争。为了改善和提高器件的性能，从战国开始就进行淬火，而南北朝便应用了化学热处理（渗镀），并从而采用了烧蓝（热氧化）防护。这个时期与铁器相关的烧、锻、淬、渗、涂、镀均已成熟运用。北宋沈括的《梦溪笔谈》以及明代宋应星的《天工开物》都很详细地对当时的技艺做了描述。例如铁器的氧化装饰与防护，表面可以做到“黑黄苍赤”等表面不同的颜色。

水溶液处理，应当说也是我国古代的一大发明。甚至从汉代的本草经到后来的《本草纲目》都描述过铁的置换法镀铜。这种方法实际上已发展成早期的一种炼铜方法，也是一种水冶的开端。因此，用水溶液来处理和镀覆金属镀层，也是我们祖先的伟大创造。

在水溶液镀覆过程中使用外电流，就需要等到原电池的发现和运用。与此相联系的便是 1837 年 Bird（伯德）最早发现的在铂电极上沉积出渣状壳层。实际上这种围绕水溶液电解的研究，随着 Volta（伏打）电堆即原电池的发现便迅速发展起来。Faraday（法拉第）在 1833 年和 1834 年发表了著名的电解定律，通过这些定律阐明电镀过程赖以形成的物理化学基础。随后，1840 年 Shore（肖尔）申请了第一个商业专利^[2]。1854 年 Bunsen（本生）沉积出铬，而后 Geuther（杰舍）在 1856 年宣布用铬酐溶液镀出铬层。至此，水溶液电沉积可能的商业应用便已略露端倪。于是，从 1869～1870 年就首先出现商业化的镀镍。而 19 世纪 80 年代以后由于直流发电机的开发，更大大地促进了实际电镀生产的发展。

现代的 Watt（瓦特）镀镍 1916 年才开始，而 Schlötter 则申请了光亮镍的早期专利并使之商业化^[3,4]。镀铬投产的报道见于 Schwartz（斯瓦尔茨）^[5]，继之，1932 年就有人改良提出可用氟硅酸来对镀铬过程加速。

随着不断的发明和改良，电镀技术便迅速发展成为一种广泛应

用的技艺。早期的电镀层更多地集中应用在外观装饰方面，特别是用来节约贵金属。例如铜制首饰和工艺品的镀金银，也包括用铜电铸复制一些艺术品和徽章等镀以金银来制作仿制品（Якоби 雅科比）。

铁件的镀镍铬和抛光等工艺技术的进展，使电镀层作为装饰与防护层的应用逐渐推广到日常生活的层面。日用工艺品以至后来的自行车、汽车等规模与量产的出现，使电镀层迅速为广大的消费者所认知。战争，特别是两次世界大战对工程镀层的需求，不仅促进了电镀技术的水平大幅提高，而且也奠定了电镀工艺作为生产线上必不可少的环节和普遍的工程应用的基础。

实际的生产需要和日益提高的质量要求，迫使经验性的电镀手艺要以近代科学为指导。1949 年 Blum（布卢姆）和 Hogaboom（霍格勃姆）出版了被誉为经典或里程碑的论著^[6]，便将电镀从一种经验性的手艺正式纳入了科学和工程技术的轨道。

电镀工艺在其发明的初始阶段，实际上是伴随着电流的发现而发生和发展。法拉第定律的提出，阐明了电解过程基本的质和量的关系，从而规范了过程的基本规律。但是，电镀工艺终究是一种工程应用性的技术，获得实用而优良的镀层是这种工艺的根本目的。因此，为了取得实际可用的镀层，便不仅需要知道镀层的具体量和品种，还必须能控制沉积物的品质，使其达到能用的水平。

早期的生产，对电镀过程的科学规律知之不多，仅能依靠探索试验和总结实际经验来指导，所以整个技术还只能说是停留在手艺性的阶段。

Gibbs（吉布斯）热力学和 Nernst（奈恩斯特）方程的提出，令化学和电化学的发展有一个飞跃。电镀是电解过程的一种应用，很自然会与电化学研究有密切的联系。早期的电镀电化学研究，便多引用电极电位和极化的概念。通过这类的研究，20 世纪的前 50 年在探索电极极化影响方面做了大量的工作。

40 年代以后，фрумкин（弗鲁姆金）、Bockris（勃克利斯）和 Conway（康威）等人引入了电极过程动力学的许多新概念，这不

可避免地影响电镀的研究。在这一进展过程中，对电极过程特别是界面过程和成膜机理的研究，提出和探讨了电极表面上电结晶的规律，并和一般的结晶过程理论联系起来。

二战期间和战后，由于机械制造特别是军事工业的迫切需要，电镀开始大规模地进入工程应用的领域。对镀层的特性迫切需要较为深刻的认识，于是大量的工作测定和研究了电镀层的力学、理化和诸多工程特性；以及镀层和基体材料间的关系；硬度、防腐、摩擦等等性能的形成和变化；导致表面应力、疲劳、氢脆、熔脆等种种副作用的机制和影响等等。

宏观的研究对许多镀覆过程和镀层特性的探讨往往遇到局限。50年代以后，电镜和结构分析等的出现弥补了单纯的金相和力学测试的不足，提供了对镀层深入探讨的新颖手段。特别是在80年代以后，镀层微观结构的研究工作大量开展，提出了许多新的观点。各种谱仪的出现，更方便了对沉积镀层的认识（关于各种物理研究方法，本丛书备有专著可供参考）。这样一来，对电镀过程的探讨和进一步发展。从实际需要和可用手段两方面来说，已经从一个单纯的电化学问题脱胎而成综合多种学科和应用广泛手段的一个新的工程领域。

从电流通过流体介质，在电极与溶液的界面上反应形成新的固相结构这一特定现象出发。如何运用更多更新的生产和鉴定技术使之能够提供崭新的机会便成为电镀工作的一个主要命题。理论上，可用于被沉积物质扩散和界面反应和沉积的介质，并不应仅仅限于水溶液。非水和混合介质、熔盐和固态电解质均可能提供在界面上沉积的条件。电位、化学位和由各种场强驱使的输运过程都可能造成类似的沉积。界面上聚集的模层也不一定限于金属原子的结晶，可以是合金、非金属、复合材料、表面反应和转化产物、化合物和高分子材料等等。发生反应的表面也不限于阴极表面，阳极表面的反应同样可以运用。因此，电镀过程不应单纯地理解为阴极表面镀以金属镀层，而是在这一领域中实际存在有广泛应用的许多可能性。电镀已是表面工程的一种重要手段，其基本优点是设备和监控