

电化学系列丛书

电镀理论与技术

安茂忠 主编



哈尔滨工业大学出版社



电镀理论与技术

安茂忠 主编

哈尔滨工业大学出版社
哈尔滨

内 容 简 介

本书内容主要包括:绪论,金属电沉积,电镀液性能,电镀前处理,电镀单金属,电镀合金,特种电镀技术,化学镀,轻金属的表面处理,转化膜,电镀层性能的测定,电镀三废治理。

本书既可作为高等院校化学化工类电化学专业学生的教材,也可供从事化学化工类的科研和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

电镀理论与技术/安茂忠主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.8

ISBN 7-5603-2069-4

I.电… II.安… III.电镀-技术 IV.TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 082568 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 24.25 字数 586 千字
版 次 2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-2069-4/TQ·14
印 数 1~5 000
定 价 30.00 元

前 言

电镀是应用电化学的重要组成部分。长期以来,电镀主要用于钢铁的防腐蚀处理、金属材料防护—装饰性获取和表面耐磨、导电、可焊等物理机械性能的改善。随着科学技术的发展,为适应高技术领域对材料性能的特殊要求,电镀技术的内涵也得到了更新,如通过电镀(电沉积)的方法可得到磁性存储薄膜、梯度材料薄膜、纳米多层薄膜、超导氧化物薄膜等。总之,电镀技术已经渗透到工业应用和科技发展的许多领域,在机械、电子、石油化工、轻工、航空航天等领域发挥了极其重要的作用。

电镀就是用电化学的方法对材料表面进行表面处理与表面改性,从这种意义上讲,本书的书名虽然是《电镀理论与技术》,但其内容并不仅仅限于电镀本身,与此相关的轻金属的阳极氧化、化学镀、钢铁的氧化和磷化等,也应属于本书应介绍的范畴。因此,在本书中,首先介绍金属电沉积的基本理论,之后在明确了电镀前处理的方式方法及其意义的基础上,依次介绍电镀单金属、电镀合金、特种电镀、化学镀、轻金属的表面处理、转化膜等表面处理技术,为帮助读者全面掌握电镀技术,还对镀液、镀层性能的测试方法进行了阐述,最后提出电镀三废治理的基本方法。本书是为高等工科院校电化学工程专业编写的教材,因此它不同于一般电镀工艺手册,也不同于专著,以介绍电镀的基本概念、基本原理、基本方法为主,同时兼顾操作方法、操作技能、工艺配方等方面的知识。这样,本书也可供从事电镀生产与研究、设计的工程技术人员参考。

为适应高等工科院校电化学工程专业教学的需要,哈尔滨工业大学联合哈尔滨工程大学、燕山大学、郑州轻工业学院等校,决定出版电化学系列丛书,本书就是该系列丛书中的一册。

本书是在王鸿建主编《电镀工艺学》的基础上修订、改编而成的,在《电镀工艺学》中,融汇了王鸿建、屠振密、王素琴等老先生长期的教学经验和科研总结。在此,编者对老先生们表示深深的谢意。在本书的编写过程中,一方面保留了原著精辟、经典的部分;另一方面,编者根据多年来使用《电镀工艺学》教学的体会和见解,结合国内外最新的发展趋势,增加、删除、修订了部分内容。

全书共12章,第1、6章(其中6.9节由冯绍彬编写)由安茂忠编写,第2、8章由李宁编写,第3章由黎德育编写,第4章由李宁与黎德育共同编写,第5章由李宁、黎德育与冯绍彬共同编写,第7章(其中7.1节由黎德育编写)由陈玲编写,第9章由于升学编写,第10、12章由董会超编写,第11章由迟毅编写。全书由安茂忠主编,杨哲龙主审。

由于编者水平所限,疏漏及不足之处在所难免,恳请广大师生批评指正。

编 者
2004年8月

目 录

| | |
|--|-------|
| 第 1 章 绪论 | |
| 1.1 电镀的基本概念 | (1) |
| 1.2 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 | |
| 2.1 金属离子阴极还原的可能性 | (8) |
| 2.2 金属电结晶的基本历程 | (9) |
| 2.3 金属析氢过电势 | (16) |
| 2.4 电沉积金属的形态和结构 | (20) |
| 2.5 金属配离子还原时的极化 | (22) |
| 2.6 金属的 $E - \text{pH}$ 图及其在电镀领域中的应用 | (27) |
| 2.7 电解液对沉积层结构的影响 | (29) |
| 2.8 电解规范对沉积层结构的影响 | (33) |
| 第 3 章 电镀液性能 | |
| 3.1 概述 | (37) |
| 3.2 镀液的分散能力 | (37) |
| 3.3 分散能力的测定方法 | (46) |
| 3.4 镀液的覆盖能力 | (49) |
| 3.5 赫尔槽和特纳槽(Tena Cell)试验 | (51) |
| 第 4 章 电镀前处理 | |
| 4.1 镀前准备的重要性 | (56) |
| 4.2 典型的前处理工艺流程 | (58) |
| 4.3 化学抛光 | (76) |
| 4.4 电解抛光 | (76) |
| 4.5 不同材料的镀前处理 | (81) |
| 第 5 章 电镀单金属 | |
| 5.1 镀锌 | (87) |
| 5.2 镀铜 | (102) |
| 5.3 镀镍 | (119) |
| 5.4 镀铬 | (137) |
| 5.5 电镀贵金属 | (156) |
| 第 6 章 电镀合金 | |
| 6.1 概述 | (178) |
| 6.2 金属共沉积理论 | (180) |
| 6.3 影响金属共沉积的因素 | (190) |

| | | |
|----------------------|----------------------|-------|
| 6.4 | 电镀合金的阳极 | (197) |
| 6.5 | 合金镀层的结构与性能 | (199) |
| 6.6 | 电镀铜锡合金 | (208) |
| 6.7 | 电镀镍铁合金 | (212) |
| 6.8 | 电镀锌镍合金 | (214) |
| 6.9 | 电镀金合金 | (215) |
| 第7章 特种电镀技术 | | |
| 7.1 | 高速电镀 | (219) |
| 7.2 | 电刷镀 | (222) |
| 7.3 | 机械镀 | (226) |
| 7.4 | 复合电镀 | (229) |
| 7.5 | 脉冲电镀 | (241) |
| 第8章 化学镀 | | |
| 8.1 | 化学镀的特点及应用 | (252) |
| 8.2 | 化学镀镍 | (253) |
| 8.3 | 化学镀铜 | (272) |
| 第9章 轻金属的表面处理 | | |
| 9.1 | 铝及其合金阳极氧化 | (279) |
| 9.2 | 铝及其合金上的电镀 | (299) |
| 9.3 | 镁及其合金的表面处理 | (304) |
| 第10章 转化膜 | | |
| 10.1 | 转化膜的特点及其应用 | (309) |
| 10.2 | 钢件的氧化 | (311) |
| 10.3 | 钢铁的磷化 | (315) |
| 10.4 | 铜及其合金的氧化、钝化和着色 | (322) |
| 10.5 | 不锈钢的着色 | (328) |
| 第11章 电镀层性能的测定 | | |
| 11.1 | 镀层厚度的测定 | (332) |
| 11.2 | 镀层机械性能的测定 | (338) |
| 11.3 | 电镀层耐蚀性能的试验 | (348) |
| 第12章 电镀三废治理 | | |
| 12.1 | 概述 | (352) |
| 12.2 | 电镀清洁生产 | (354) |
| 12.3 | 含铬废水处理 | (355) |
| 12.4 | 含氰废水处理 | (362) |
| 12.5 | 含重金属废水处理 | (365) |
| 12.6 | 酸碱废水处理 | (371) |
| 12.7 | 含尘及有害气体的处理方法 | (373) |
| 12.8 | 电镀污泥的处置及回收利用 | (376) |
| 参考文献 | | (380) |

第 1 章 绪 论

1.1 电镀的基本概念

电镀是指通过电化学方法在固体表面上沉积一薄层金属或合金的过程。对这个过程的形象说法,就是给金属或非金属穿上一件金属“外衣”,此金属“外衣”称为电镀层。在进行电镀时,将被镀件与直流电源的负极相连,欲镀覆的金属板与直流电源的正极相连,随后,把它们一起放在电镀槽中,镀槽中有含欲镀覆金属离子的溶液(当然还有其他物质),当接通直流电源时,就有电流通过,欲镀的金属便在阴极上沉积出来。电镀装置的示意图见图 1.1。

实际电镀过程比上面的叙述要复杂得多,这可从下述几个方面看出:

① 从电源设备来说。早期多用蓄电池组和直流发电机,之后发展了用硒整流器、硅整流器及可控硅电源设备,现在还出现了开关电源等新型直流电源设备。在供电方式上,以前多采用直流电,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。

② 从电镀方法来说。一般采用挂镀方法,对于小零件,则采用筐镀或滚镀方法,而对于轻而薄的极小零件,则开始采用振动镀的方法。

③ 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,现在逐步采用机械化和自动化设备。例如,各种各样的电镀机已在我国各地投入生产,既减轻了劳动强度,又提高了生产效率。比较先进的是采用微机自动控制,操作者远离镀槽,通过荧光屏来监控电镀现场的运行情况。而更先进的电镀生产线(如印制板电镀生产线)是在封闭的系统中自动连续进行,大大减少了污染。

④ 从电镀品种来说。常用的单金属电镀有 10 多种,合金电镀有 20 多种,而进行过研究的合金镀层则有 250 多种。这样多的品种,使用的电解液是千差万别的,因此,只有很好地控制工艺规范,才能得到合格的镀层。

作为金属镀层,不管其用途如何,人们对它提出了一些共同的要求:镀层的结构应该是致密的,镀层的厚度分布应该是均匀的,镀层与基体的结合应该是牢固的。

除用电化学方法外,采用化学镀方法也可以得到金属及其合金镀层,如化学镀铜、化学镀 Ni-P 合金等。现代工业生产中,还可用热浸法及物理方法来获得金属镀层。热浸法是将金属零件浸入熔融的其他金属中而获得金属镀层的过程,其目的是提高零件的防腐蚀性

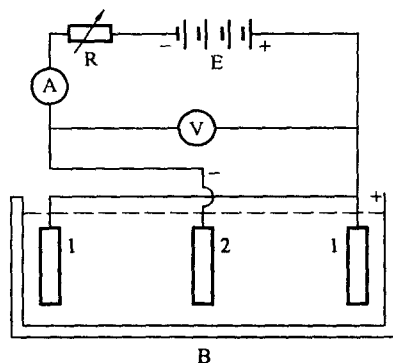


图 1.1 电镀装置示意图

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

及改善外观,此种方法广泛用于钢铁零件的浸锌、锡和铅等。物理方法是指近代发展起来的真空镀、离子镀等方法,这些方法的应用范围在不断扩大,是今后的发展方向之一。

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、减摩以及其他功能特性,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、船舶、火箭及航天器等)、交通运输及轻纺工业等行业。仅机械产品中,需要电镀的零件常达 70%~80%。随着我国社会主义市场经济的发展,黑色金属、有色金属及非金属材料零件的数量将会不断增加,对表面性能的要求也越来越高,这势必给电镀工业提出挑战,同时也给电镀行业带来发展的机遇。

1.2 镀层的分类

金属镀层的分类方法主要有两种:一是按镀层的用途分类;二是按镀层与基体金属的电化学关系分类。

1.2.1 按镀层用途分类

按镀层的用途,可将镀层分为以下三大类。

1. 防护性镀层

防护性镀层可用来防止金属零件的腐蚀。例如,一辆 CA141 型汽车上的零件受镀面积可达 10 m^2 以上,这主要是为了防止金属结构件和紧固件的腐蚀。仅就防止金属的腐蚀而言,据粗略估计,全世界钢产量的 $1/3$ 就是因为腐蚀而报废,如果其中的 $2/3$ 可以回收冶炼,那么也将有 $1/9$ 无法使用。将金属零件进行电镀,是防腐蚀的有效措施之一。

通常,镀锌层、镀镉层和镀锡层以及锌基合金镀层(Zn-Fe、Zn-Co、Zn-Ni 等)属于此类镀层。对于黑色金属零件,在一般大气条件下用镀锌层来保护,在海洋性气候条件下,常用镀镉层来保护。对于接触有机酸的黑色金属零件,如食品容器,则采用镀锡层来保护,它不仅具有较强的防蚀能力,而且腐蚀产物对人体无害。

在海洋性气候条件下,当要求镀层薄而抗蚀能力强时,可用锡镉合金来代替镉镀层,而对铜合金所制造的航海仪器,则使用银镉合金将更好些。

2. 防护-装饰性镀层

对很多金属零件,既要求防腐蚀,又要求具有经久不变的光泽外观,这就要求施加防护-装饰性电镀。因为单一金属镀层很难同时满足防护与装饰双重要求,所以,这种镀层常采用多层电镀,即首先在基体上镀上“底”层,而后再镀上“表”层,有时还要镀“中间”层。例如,通常的铜/镍/铬多层电镀即属于此类。像日常所见的自行车、缝纫机、轿车的外露部件大都采用这种组合镀层。有些合金镀层也可作为这类镀层使用,如化学镀 Ni-P 合金镀层,有望作为 Cu/Ni/Cr 的替代镀层。除上述镀层外,彩色电镀层及仿金电镀层也属于此类镀层。

3. 功能性镀层

为了满足工业生产或科学技术的一些特殊机械、物理性能的需要,可提供各种各样的功能性镀层,现分述如下。

(1) 耐磨和减摩镀层

耐磨镀层是给零件镀一层高硬度的金属,以增加它的抗磨损能力。在工业上对许多直轴或曲轴的轴颈、压印辊的辊面、发动机的汽缸和活塞环、冲压模具的内腔、枪和炮管的内腔等均镀硬铬,使它的显微硬度高达1 000HV左右。另外,对一些仪器的插拔件,既要求具有高的导电能力,又要求耐磨损,常要求镀硬银、硬金、镑等。

减摩镀层多用于滑动接触面,在这些接触面上镀上韧性金属(减摩合金),它能起润滑作用,从而减少了滑动摩擦。这种镀层多用在轴瓦、轴套上,以延长轴和轴瓦的使用寿命。作为减摩镀层的金属有锡、铅锡合金、铅铟合金、铅锡铜及铅铋锡三元合金等。

(2) 热加工用镀层

为了改善机械零件的表面物理性能,常常要进行热处理。但是对一个部件来说,并不是整个都需要改变它原来的性质,甚至某些部位性能改变后会带来危害,那就要在热处理之前,先把不需要改变性能的部位保护起来。例如,在工业生产中为了防止局部渗碳要镀铜,防止局部渗氮要镀锡,这是利用碳或氮在这些金属中难以扩散的特性来实现的。

(3) 导电性镀层

在电器、无线电及通信设备中,大量使用提高表面导电性的镀层。通常镀的铜、银、金等属于此类镀层。同时,若要求耐磨时,就要镀银铋合金、金钴合金、金铋合金等。另外,在波导元件生产中,大多要镀银、金等。

(4) 磁性镀层

在录音机及电子计算机等设备中,所用的录音带、磁环线、磁鼓、磁盘等存储装置均需磁性材料。目前多用电镀和化学镀方法来制造磁性材料。在生产中,当电镀工艺条件改变时,镀层的磁特性也相应变化,故控制电镀工艺条件,可以获得满意的磁特性。常用的磁性合金镀层有钴镍、镍铁、钴镍磷、钴磷、钴钨磷、钴锰磷、钴镍铋磷等,作为磁光记录材料,有钐钴、钐铁钴等。

(5) 抗高温氧化镀层

当前在许多先进技术部门中,需使用高熔点的金属材料制造特殊用途的零件,但这些零件在高温腐蚀介质中容易氧化而损坏。例如,转子发动机的内腔、喷气发动机的转子叶片、电子管及晶体管的管脚与插座等,常需要镀镍、铬和铬合金镀层。在某些情况下,还使用复合镀层,如Ni-ZrO₂、Ni-Al₂O₃、Cr-TiO₂、Cr-ZrB₂等以及Fe、Ni、Cr扩散镀层。

(6) 修复性镀层

一些重要机器零件被磨损以后,可以采用电镀法进行修复,如汽车、拖拉机的曲轴、凸轮轴、齿轮、花键,纺织机的压辊,深井泵轴等均可用电镀硬铬、镀铁(或复合镀铁)加以修复;印染、造纸、胶片行业的一些机件也可用镀铜、镀铬来修复;印刷用的字模或版模则可用镀铁来修复。

除上述外,为了防止硫酸和铬酸的腐蚀,常需要电镀铅;为了增加反光能力,常电镀铬、银、高锡青铜等;为了消光,可电镀黑镍或黑铬镀层。此类镀层太多,这里不再一一赘述。

随着科学技术的发展,电镀或电沉积方法还可用于制备一些高性能尖端材料薄膜,如超导氧化物薄膜、电致变色氧化物薄膜、金属化合物半导体薄膜、形状记忆合金薄膜、梯度材料薄膜等。

1.2.2 按镀层/基体的电化学关系分类

按照镀层金属和基体金属(或合金)的电化学关系,可把镀层分为两大类,即阳极镀层和阴极镀层。前者如铁上镀锌,后者如铁上镀锡。这种分类对镀层选择和金属组件的搭配是十分重要的。

所谓阳极镀层,就是当镀层与基体金属构成腐蚀微电池时,镀层作为阳极而首先溶解。这种镀层不仅能对基体起机械保护作用,而且能起电化学保护作用。就铁上镀锌而言,在通常条件下,由于锌的标准电极电势比铁负($\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$),当镀层表面有缺陷(针孔、划伤等)而露出基体时,如果有水蒸气凝结于该处,则锌、铁就形成了所谓的腐蚀电偶,如图 1.2(a)所示。此时锌作为阳极而溶解, $\text{Zn} - 2\text{e} = \text{Zn}^{2+}$, 而铁作为阴极, H^+ 在其上放电而逸出氢气,从而保护铁不受腐蚀。因此,我们把这种情况下的镀锌层叫做阳极镀层。为了防止金属腐蚀,应尽可能选用阳极镀层。

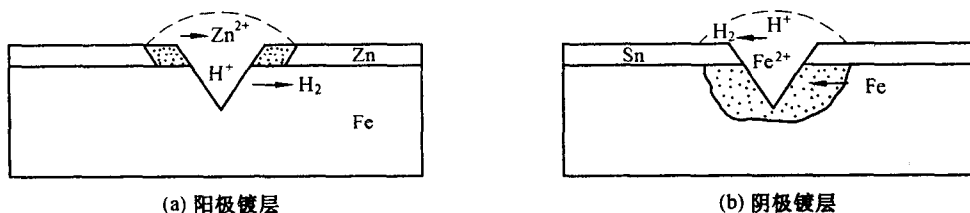


图 1.2 不同镀层的腐蚀模型

所谓阴极镀层就是镀层与基体构成腐蚀微电池时,镀层为阴极。这种镀层只能对基体金属起机械保护作用。例如,在钢铁基体上镀锡,当镀层有缺陷时,铁锡就形成了图 1.2(b)所示的腐蚀电偶,锡的标准电极电势($\varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}$)比铁正,它是阴极,因而腐蚀电偶作用的结果将导致铁阳极溶解,而氢在锡阴极上析出。这样一来,镀层尚存,而其下面的基体却逐渐被腐蚀,最终镀层也会脱落下来。因此,阴极镀层只有当它完整无缺时,才能对基体起机械保护作用,一旦镀层被损伤以后,它不但保护不了基体,反而加速了基体的腐蚀。

必须指出,金属的电极电势是随介质而发生变化的,因此,镀层究竟属于阳极镀层还是阴极镀层,需视介质而定。例如,锌对铁而言,在一般条件下是典型的阳极镀层,但在 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 的热水中,锌的电势变得比铁正了,因而变成了阴极镀层。再如锡对铁而言,在一般条件下是阴极镀层,但在有机酸中却成了阳极镀层。

值得注意的是,并非所有比基体金属电势负的金属都可以用做防护性镀层。如果镀层在所处的介质中不稳定,它将迅速被介质腐蚀,因而失去了对基体的保护作用。锌在大气中能成为黑色金属的防护性镀层,就是由于它既是阳极镀层,又能形成碱式碳酸锌 $[\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2]$ 保护膜,所以很稳定。但是在海水中,锌对铁而言仍是阳极镀层,然而,它在氯化物中不稳定,从而失去保护作用,所以,航海船舶上的仪器不能单独用锌镀层来防护,而需要用镉镀层或代镉镀层。

1.3 电镀工业的发展概况及展望

镀银最先是由意大利 Brugnatelli 教授于 1800 年提出的。大约在 1805 年,他又提出了电镀金。到 1840 年,英国的 Elkington 提出了氰化镀银的第一个专利,并用于工业生产,这是电镀工业的开始。他提出的镀银电解液一直沿用至今。人们常说氰化物电镀到现在已有 160 多年的历史,所指的就是从 1840 年开始的。在同年, Jacobi 提出从酸性溶液中电铸铜的第一个专利。1843 年,酸性硫酸铜镀铜用于工业生产,同年 R. Böttger 提出了镀镍。1915 年用酸性硫酸锌对钢带进行镀锌,1917 年 Proctor 提出了氰化物镀锌,1923 ~ 1924 年 C. G. Fink 和 C. H. Eldridge 提出了镀铬的工业方法。从而使国外的电镀工业逐步发展成为完整的工业体系。

电镀合金已有 160 多年的历史。早在 1840 年前后,有关电镀合金的报道就陆续出现,最早得到的是电镀贵金属合金(如金合金、银合金等,主要以装饰为目的)和电镀铜锌合金(黄铜)、铜锡合金(青铜)。1870 年首次出版了电镀青铜的专著。Spitzer 于 1905 年发表了电镀黄铜及其电沉积理论的研究论文; Fild 在 1910 年发表了电镀黄铜、Cu - Ag 合金的论文; 1910 ~ 1930 年间, Hoing、Blum 等人相继发表了关于镀液性能、镀层结构分析的论文; 1931 ~ 1950 年间,电镀合金发展迅速,研究的合金种类较多,并且开发出了光亮电镀工艺; 1962 年, Brenner 系统地总结了前人的研究工作,出版了全面介绍电镀合金工艺及其原理的专著《Electrodeposition of Alloy, Principles and Practice》; 之后, Krohn、Sivakumar、青谷薰、Khomutov、Srivastava、Fedot、东敬、林忠夫、仓知三夫、小西三郎等人先后总结了不同时期的电镀合金的发展状况,并发表论文或出版专著。

由于影响电镀合金工艺的因素较多,所以为了获得具有特殊性能的合金镀层,需要严格控制电解液的成分和工艺条件。对合金电沉积动力学的研究比单金属电沉积困难得多,因此,在开始相当长的时间内发展缓慢,合金镀层未能广泛地应用到生产上。随着科学技术和现代工业的发展,对各种材料表面提出了各种各样的新要求,合金镀层又具有一般单金属镀层所不具备的优异性能,所以合金电沉积的研究越来越引起人们的重视。到目前为止,电沉积能得到的合金镀层大约有 250 多种,但在生产中得到应用的较少,其代表性的镀层有: Cu - Zn、Cu - Sn、Ni - Co、Sn - Ni、Pb - Sn、Cd - Ti、Zn - Ni、Zn - Sn、Ni - Fe、Au - Co、Au - Ni、Pb - In、Pb - Sn - Cu 等。

我国电镀工业是何时开始的无据可查,但是,其发展史大致分为三个阶段:解放前(1949 年以前)为第一个阶段,解放后至改革开放前(1978 年前)为第二个阶段,1978 年后至今为第三个阶段。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,其多数被外国资本家所控制,技术保密,生产落后,工人劳动环境恶劣,只能做一些日用品。

新中国成立之后,电镀工业迅速地发展起来。在大型的汽车和拖拉机制造厂、船舶制造厂、机车车辆厂、无线电电子工厂、飞机及仪表制造厂、导弹和卫星制造厂等都设有电镀车间,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。各个工业部都制订了自己的行业电镀标准,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。新中国成立 50 多年来,电镀工业战线上的工程技术人员、工人和干部,勇于开展技术革新和技术革命,使我国电镀工业取得了

很大成就。例如,我国自己设计并制造出了各种型号的自动电镀机,自行开发的代镍镀层——铜锡合金电镀大量投入生产。从 20 世纪 70 年代开始进行了无氰电镀的研究工作,使无氰镀锌、镀铜、镀镉、镀金等投入生产;大型制件的硬质镀铬、低浓度铬酸镀铬、低铬酸钝化、双极性电镀、换向电镀、脉冲电镀等先后在生产中使用;光亮镀铜、光亮镀镍、双层镍、三层镍、镍铁合金和减摩镀层亦用于生产;无氰镀银及防银变色、三价铬盐镀铬、真空镀和离子镀也取得可喜的成果。在电镀理论研究方面,快速电化学测量、有机添加剂的电极行为、双配合剂电镀理论、镀层显微组织和结构等均取得较大的进展。

改革开放之后,特别是实行社会主义市场经济之后,我国的电镀工业得到了突飞猛进的发展。尤其是在锌基合金电镀、复合镀、化学镀镍磷合金、电子电镀、纳米电镀、功能性镀层开发等方面取得重大进展。1984 年中国电镀协会(现已更名为中国表面工程协会电镀分会)成立,该协会每两年举行一次全国学术年会,加强了电镀技术情报的交流。除此之外,中国电子学会生产技术学分会电镀专业委员会(自 2002 年 1 月起中国科学技术协会规定不再设立三级学会,因此电镀专业委员会更名为电镀技术部)也频繁地举行全国性的学术年会和电镀设备展览会。由于国外相关大公司的介入,尤其是合资企业的出现,使我国电镀水平得到了大幅度的提高。

虽然如此,我国电镀工业的现状与发达国家相比还有很大差距,必须奋起直追,才能赶上世界先进水平。展望未来,我国的电镀工业将会在下述几个方面得到发展。

1. 形成一个比较完备的电镀技术开发体系

今后将会出现一些新的以电镀为专业的研究所和研究室,这些研究单位将进行添加剂、溶液、材料等的研究和生产。技术成果商业化的趋向变得更加明显,可能会出现少数全国性的研究中心和供应中心。电镀设备的研究、生产和供应将向专业化、系列化方向发展。可能进行工艺技术、化工原料和设备成套进入市场的尝试。这样就会形成一个比较完备的电镀技术开发体系。

2. 扩大对外技术交流

扩大对外技术交流不仅表现在资料、人员的交流上,国外的添加剂、设备、测试仪器将会更多地进入我国市场,并出现添加剂销售、生产和研制方面的联合经营。这将促进我国电镀技术水平的提高。

3. 在环境保护方面将进入综合对策时期

我国电镀行业经过了“无氰电镀”阶段,又进行了不惜一切代价地运用各种废水处理方法的尝试,在环境保护方面逐渐成熟起来。今后,电镀界将主要侧重于污染少、易处理的工艺研究,低浓度溶液的应用,清洗方法的改进,废水处理方法的联合使用,三废的综合利用等。在不久的将来,电镀行业将进入无氰、无铬电镀的时代。

4. 明确电镀技术发展的主要方向

电镀技术发展的主要方向将是提高电解液和镀层的性能,提高生产效率和经济效益。

当前,环境保护工作一直是电镀行业的中心,但是也出现过忽视电镀技术本身发展的现象。今后数年,提高电解液性能,提高镀层的抗蚀能力、机械性能、电气性能和装饰效果,以及节省贵金属等将成为主要目标,对新工艺将进行综合技术经济评价,而不是片面地突出某一指标。

5. 努力提高工艺管理和设备配套,切实提高产品质量

我国电镀技术同国外最大差距是生产中的工艺管理、溶液维护,不能使研究成果在生产中体现出来,相应的过滤、处理和控制等设备相对落后,这就使我国电镀产品在抗蚀能力和外观质量等方面明显低于国际先进水平。这一点尚未引起我国电镀界的足够重视,但是随着我国工业产品进入国际市场,今后几年中电镀界将会努力提高产品质量。

6. 电解液和镀层的测试方法将向国际标准靠拢

今后将建立质量检测中心,综合利用大型精密的测试手段及方法,其发展方向必定是向国际标准靠拢。

展望未来,我国电镀工业技术的发展将会出现一个崭新局面,愿我国电镀工业早日建成一个自立于世界的较为完备的电镀技术开发体系。

第 2 章 金属电沉积

2.1 金属离子阴极还原的可能性

从原则上讲,只要电极电势足够负,任何金属离子都有可能在电极上还原或电沉积。但是,如果金属离子的还原电势比溶剂的还原电势低,在金属还原之前就会发生溶剂的分解。因此,我们有必要对金属的还原可能性进行探讨。

在周期表中,金属元素基本上按照氧化还原活泼性顺序排列。因此,我们可以利用周期表来大致说明实现金属离子还原过程的可能性。一般说来,若金属元素在周期表中的位置愈靠左边,它们在电极上还原及电沉积的可能性就愈小;反之,金属在周期表中的位置愈靠右边,则这些过程愈容易实现。在水溶液中大致可以以铬分族为分界线。位于铬分族左方的金属元素不能在电极上电沉积。铬分族诸元素中除铬能较容易地自水溶液中电沉积外,钨、钼的电沉积都极困难(然而还是可能的)。位于铬分族右方诸金属元素的简单离子都能较容易地自水溶液中电沉积出来(表 2.1)。

表 2.1 元素周期表

| 族 周期 | IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VIB | VII | | IB | IB | IIIA | IVA | VA | VA | VIA | VIA | 0 |
|---------|-------|-----|------|-----|----|--------------|-----|-----|----|----|----------------|------|-----|----|----|--------|-----|----|
| 三 | Na | Mg | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| 四 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 五 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 六 | Cs | Ba | 稀土 | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| | →金属元素 | | | | | →水溶液中有可能沉积出来 | | | | | →氰化物溶液中有可能沉积出来 | | | | | →非金属元素 | | |

这种划分方法主要是根据实验事实确定的,即影响分界线位置的因素中既包括热力学因素,也包括动力学因素。例如,若只从热力学数据考虑,则水溶液中 Ti^{2+} 、 V^{2+} 等离子的电沉积过程还是可能实现的。

需要指出的是,若涉及的电极过程不是简单金属离子在同种电极基底上以纯金属形式析出,则“分界线”的位置可以有很大的变化。具体可能出现下列各种情况。

① 若金属电极过程的还原产物不是纯金属而是合金,则反应产物中金属的活度比纯金属小,因而有利于还原反应的实现。最明显的例子是,若用汞作为阴极,则在水溶液中碱金属、碱土金属和稀土金属离子都能在电极上还原而生成相应的汞齐。还常观察到,在异种金属表面上,可在比 φ_{\mp} 更正的电势沉积出单原子层或不足单原子层的金属,称为“欠电势沉积”。

② 若溶液中金属离子以比简单水化离子更稳定的配离子形式存在,则为了实现还原反应,就必须由外界供给更多的能量,因而体系的 φ_{\mp} 变得更负。这显然会使离子析出较困难。例如,在氰化物溶液中,只有铜分族元素及在周期表中位于铜分族右方的金属元素才能在电极上析出,即分界线的位置向右方移动了。在含有其他配位剂的介质中,也可以观察到类似的现象。在含有不同配位剂的溶液中,金属的活泼性顺序不完全相同。

一般说来,若金属离子的外电子层中存在空的 $(n-1)d$ 轨道,而且在形成配离子时被用来组成杂化轨道,则所形成的配离子一般稳定性较高,它们在电极上也不容易析出。这就说明了过渡族元素往往容易生成稳定性较高且不易在电极上析出的配离子的原因。

③ 在非水溶剂中,金属离子的溶剂化能可能与水化能相差很大。因此在各种非水溶剂中,金属的活泼性顺序可能与水溶液中颇不相同。此外,各种溶剂的分解电势也各不相同,因此某些于水溶液中不能在电极上析出的金属元素可以在适当的有机溶剂中电沉积出来。例如, Li、Al、Mg 等金属不能自水溶液中电沉积,但可以从适当的有机溶剂中电沉积出来。

对于那些有可能在电极上沉积出来的金属离子,当实现电沉积过程时可能出现各种极化现象,如浓差极化、电化学极化以及由于转化反应和结晶过程所引起的极化现象等。如何控制伴随金属电沉积过程的极化现象,是一个有着重大实际意义的问题。在化学电源中,我们总是力图创造最有利的条件,使金属电极反应的极化最小,从而得到较高的能量转换效率。在湿法冶金工业中,减小极化也是降低生产成本的重要途径之一。电镀工业中的情况则正好相反,由于过电势较大时,得到的金属镀层往往具有较好的物理化学性质,实践中总是采取措施来增大伴随电沉积过程的极化现象。

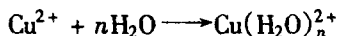
2.2 金属电结晶的基本历程

2.2.1 金属离子在电解液中的存在形式

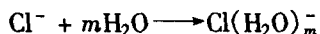
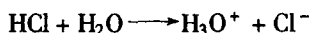
在同一体系中的金属离子之间,金属离子和水溶液之间,总是相互作用、相互联系着的,金属离子在电解液存在的状态与其放电历程、放电析出层结构是密切相关的。因而很有必要对其有一定的了解。

这里对 NaCl 这种典型的离子晶体溶于水的过程进行考察。如图 2.1 所示, Na^+ 和 Cl^- 离子在水溶液中都要发生水合,这就是盐类的水解,形成相应的阴离子和阳离子。

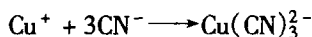
如同 Na^+ 离子一样, Cu^{2+} 离子在水溶液中有



如同 NaCl 一样, HCl 中的 Cl^- 在水溶液中有



另一方面,向含 Cu^{2+} 离子的水溶液中加入过量的 NaCN 时, Cu^{2+} 将被 CN^- 还原成 Cu^+ , 同时 Cu^+ 和 CN^- 形成配离子



金属离子和有机阴离子形成的配合物具有一定的稳定性,这种稳定性对电镀来说非常

重要。

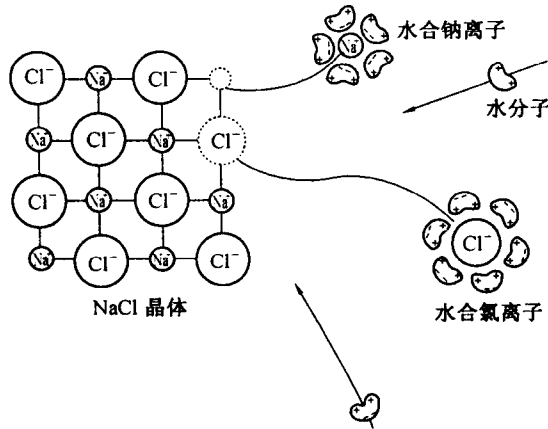


图 2.1 NaCl 离子晶体水合过程

处于氧化态的过渡金属中的 d 轨道或 f 轨道通常总有空位。这使其非常容易形成配合物,而非过渡金属的离子所构成的配合物则不十分稳定。

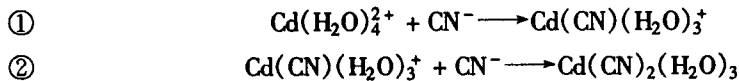
氰根(CN⁻)能和 Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Fe、Co、Ni 等金属离子形成稳定的配合物,但和 Zn、Cd 所生成的配合物便没有那么稳定了,CN⁻和 Fe、Ni 离子所生成的配合物由于过分稳定,无法在水溶液中放电,因而不能用氰化物镀液来镀 Fe 和 Ni。

焦磷酸盐也能和几种金属的离子形成配合物,因而可以用其制备 Zn、Cu、Sn、Ni 等金属离子的镀液。

卤素离子也能和若干种类的金属离子形成配合物,如卤化物镀锡液,其中放电配合物为 SnCl₆²⁻。

配合物的电化学性质对于我们十分重要,它影响着镀液和镀层的各种性能,同时使一些在简单盐中无法发生共沉积的金属离子以其配合物的形式沉积出来,获得合金镀层,如 Cu - Zn 合金镀层等。

金属离子在水溶液中形成配合物的过程是一步步完成的,如



最后生成 Cd(CN)₄²⁻。

在电镀过程中,槽压主要分布在电解液及其与电极的界面上,图 2.2 是电镀过程中法拉第定律及极化产生的示意图。

1974 年, Grahame 将电极表面的情况进行了较为详尽的描述,他将距电极表面 0.1 nm 以内的近电极层称为内亥姆霍兹层。在这层内,裸阳离子在量子力学效应的作用下,在电极表面发生特性吸附,而阴离子及其基团则不与电极表面发生这种作用,也不能在内亥姆霍兹层内整齐排列。Grahame 将距电极表面为 0.2 ~ 0.3 nm 的薄层称为外亥姆霍兹层。裸阴离子及水合金属离子能够进入到该层内,这是由于内亥姆霍兹层吸附在电极表面的阳离子对外亥姆霍兹层所起的静电引力而发生的。内、外亥姆霍兹层又统称为内层或固定层,也称为亥姆霍兹双电层。从固定层向溶液内部方向的数百纳米内的溶液层称为扩散双电层。由扩散

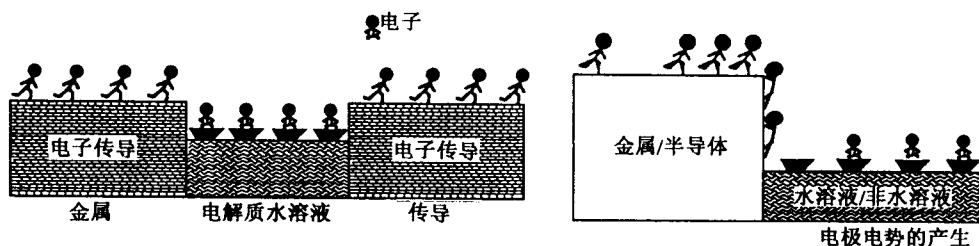


图 2.2 电镀过程中法拉第定律及极化产生的示意图

双电层再向溶液本体延伸的液层称为扩散层。金属水合离子或配离子在以上各层内的受力状况,即能量状态是不同的,如图 2.3 所示。

由于溶液本体内有对流发生,因此扩散层的厚度不可能无限制地增长。通常情况下,其最大厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 左右。这一厚度值总是随着溶液与电极表面的状态不同而发生着复杂的变化。电极的旋转、溶液的流动、温度的升高都会减薄扩散层。但电极高速旋转到一定程度时,可以认为扩散层的厚度趋于零。另外,适当地控制脉冲电流的频率,可使扩散层的厚度减薄到直流状态下的 $1/10$ 左右。随着扩散层的减薄,放电离子向电极表面的扩散阻力减小。这是实现高速电镀的必要条件。也只有在扩散层非常薄的条件下,才能获得与溶液中金属离子组成比相近的合金镀层的必要条件。

在扩散层内,水合金属离子的移动受浓度梯度的控制,如图 2.4 所示。在扩散层厚度一定时,金属离子浓度越高,或者在金属离子浓度一定时扩散层厚度越薄,放电金属离子向电极表面扩散的速度越快。这是实现高速电镀的条件。

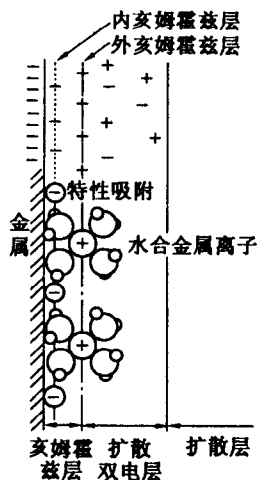


图 2.3 电极/水溶液界面的结构

电极反应速度为

$$i = nFD(c_0 - c_s)/\delta$$

式中 i ——反应速度;

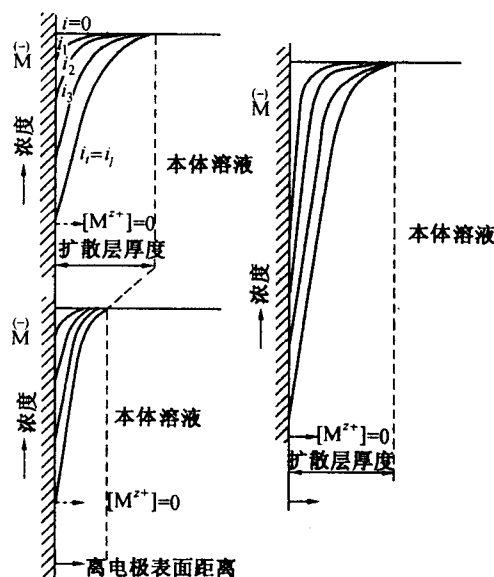


图 2.4 扩散层内金属离子浓度的分布