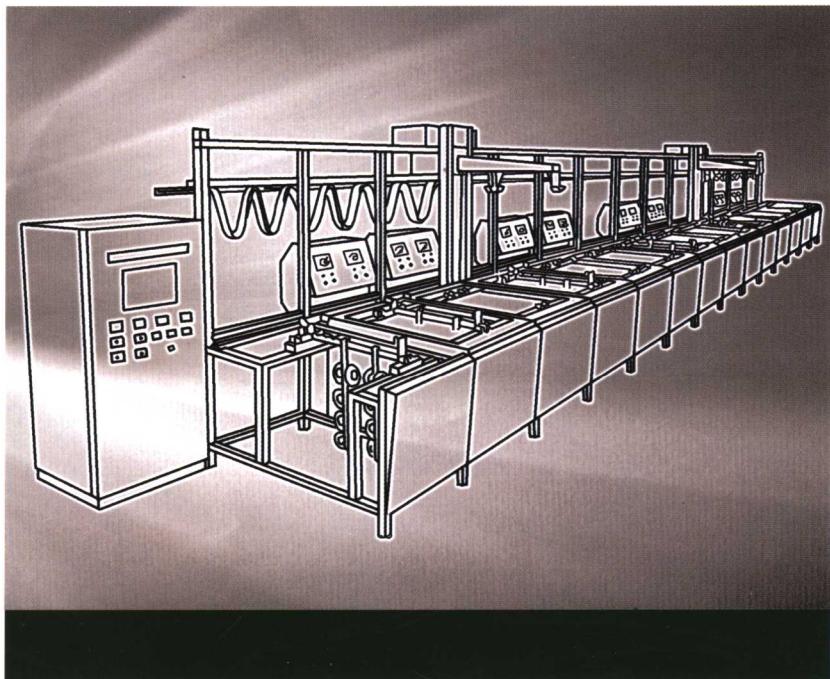


冯立明 主编 王玥 孙华 马希骋 副主编

# 电镀工艺与设备



**Chemical Industry Press**



化学工业出版社  
工业装备与信息工程出版中心

# 电镀工艺与设备

冯立明 主编

王 玥 孙 华 马希骋 副主编



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

### 内 容 提 要

本书主要介绍了电化学理论基础、单金属及合金电镀工艺、电镀机械设备、电镀电源及电镀生产线 PLC 控制系统，简要介绍了电镀前处理工艺、不同基体转化膜技术、化学镀及电泳、染色、浮雕、双色电镀等特种表面装饰技术。

本书可供从事电镀工艺、电镀设备设计与制造、PLC 控制系统设计与调试的技术人员、管理人员及工人使用，也可作为大中专学校教学用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

电镀工艺与设备/冯立明主编. —北京:化学工业出版社, 2005. 8  
ISBN 7-5025-7552-9

I. 电… II. 冯… III. ①电镀-生产工艺②电镀-化工设备 IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 097212 号

### 电镀工艺与设备

冯立明 主编

王 玥 孙 华 马希骋 副主编

责任编辑:任文斗

文字编辑:韩庆利

责任校对:顾淑云 周梦华

封面设计:尹琳琳

\*

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)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

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

\*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市海波装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 26 字数 645 千字  
2005 年 10 月第 1 版 2005 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7552-9

定 价: 54.00 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  
京化广临字 2005—28 号

## 前　　言

电镀是重要的表面工程技术，不仅能获得防护-装饰性镀层，还可通过不同工艺得到具有特殊用途的功能薄膜，因此在机电、国防、信息等领域具有极其重要的用途。

欲得到高质量镀层，工艺是关键，设备是保证，尤其随着现代工业的不断发展，电镀生产机械化、自动化程度大大提高，因而对生产技术人员、管理人员提出了更高的要求。为此，本书在介绍电化学基础理论、电镀及转化膜工艺基础上，将电镀机械设备、电镀电源及电镀生产线 PLC 控制系统作为重点介绍，力求内容实用，并将电化学理论、电镀工艺与电镀设备相结合。

本书可作为电镀生产、工艺与设备管理、设备设计与制造等工程技术人员、管理人员及工人指导设计、生产用书，也可作为大中专院校相关专业必修课或选修课参考书。

本书共 10 章。山东建筑工程学院冯立明编写第 4 章的 4.1、4.2、4.3，王玥编写第 1 章、第 2 章、第 4 章的 4.4 及第 7 章，孙华编写第 8 章，石磊编写第 5 章的 5.1~5.6，杨淑贞编写第 10 章；山东大学马希聘编写第 3 章及第 6 章；济南半导体研究所的张颖编写第 4 章的 4.7，张强编写 4.6，阎丽霞编写 4.5；青岛科发电气工程有限公司李云起编写第 9 章；山东威达机械股份有限公司王绪建编写第 5 章的 5.7。全书由冯立明、王玥统稿，由山东建筑工程学院石金声教授主审。

参加本书编写工作的还有龙杰周、刘春华、郑培学、李伟等。

本书编写过程中，河北金日化工有限公司、邯郸市大舜电镀设备有限公司及国内同行提供了大量资料，在此表示感谢。

由于编者水平所限，疏漏及不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2005 年 6 月

# 目 录

<b>第1章 绪论</b> .....	1
1.1 电镀工业的发展概况 .....	1
1.2 电镀基本概念 .....	2
1.3 法拉第定律及在电镀中的应用 .....	2
1.3.1 法拉第定律 .....	2
1.3.2 电流效率测定 .....	3
1.3.3 电镀基本计算 .....	4
1.4 镀层的分类 .....	4
<b>第2章 电化学理论在电镀中的应用</b> .....	7
2.1 电极的极化 .....	7
2.1.1 极化产生的原因 .....	7
2.1.2 极化曲线与极化度 .....	8
2.1.3 极化曲线的测定 .....	9
2.1.4 极化曲线在电镀中的应用.....	10
2.1.5 析出电位.....	13
2.2 金属电沉积 .....	15
2.2.1 单金属电沉积.....	16
2.2.2 金属的共沉积 .....	17
2.2.3 金属的结晶过程 .....	21
2.3 电极反应与过程 .....	22
2.3.1 电极反应过程 .....	22
2.3.2 离子双电层的结构模型 .....	23
2.3.3 电极微分电容曲线及其应用 .....	24
2.3.4 电毛细现象 .....	25
2.3.5 活性粒子在电极与溶液界面上的吸附 .....	27
2.4 电镀的阳极过程 .....	29
2.4.1 电镀中的阳极和钝化现象 .....	29
2.4.2 金属钝化的机理 .....	31
2.4.3 影响电镀中阳极过程的主要因素 .....	34
2.5 影响镀层组织及分布的因素 .....	37
2.5.1 镀液组成的影响 .....	37
2.5.2 电镀工艺规范的影响 .....	40
2.5.3 析氢的影响 .....	42
2.5.4 基体金属对镀层的影响 .....	43

2.6 镀液的性能	44
2.6.1 镀液的分散能力	44
2.6.2 镀液的覆盖能力	51
2.6.3 镀液的整平能力	53
2.6.4 赫尔槽试验	55
<b>第3章 镀前表面处理工艺</b>	<b>58</b>
3.1 金属零件镀前处理的意义	58
3.2 粗糙表面的整平	59
3.2.1 磨光	59
3.2.2 抛光	61
3.2.3 滚光	62
3.2.4 刷光	63
3.2.5 喷砂	64
3.3 除油	65
3.3.1 有机溶剂除油	65
3.3.2 化学除油	66
3.3.3 电化学除油	68
3.3.4 超声波除油	70
3.4 浸蚀	71
3.4.1 化学浸蚀	71
3.4.2 电化学浸蚀	72
3.4.3 超声波场内浸蚀	74
3.4.4 弱浸蚀	74
3.5 金属的电解抛光	75
3.5.1 电抛光过程机理	75
3.5.2 电抛光溶液及工艺规范	76
3.6 镀前表面准备的新成就	80
3.7 制定表面准备工艺流程的原则	80
3.8 特殊材料的前处理	81
3.8.1 不锈钢的镀前处理	81
3.8.2 锌合金压铸件的镀前处理	82
3.8.3 铝及铝合金的镀前处理	84
3.8.4 镁及镁合金的镀前处理	86
3.8.5 钛及钛合金的镀前处理	87
3.8.6 非金属材料的镀前处理	88
3.8.7 钢铁件电镀铜预处理	90
<b>第4章 单金属及合金电镀工艺</b>	<b>92</b>
4.1 电镀锌及锌合金	92
4.1.1 氧化镀锌	92
4.1.2 碱性锌酸盐镀锌	96

4.1.3 氯化物镀锌	100
4.1.4 硫酸盐镀锌	103
4.1.5 电镀锌层的后处理	104
4.1.6 电镀锌镍合金	109
4.1.7 电镀锌铁合金	110
4.2 电镀镍及合金	111
4.2.1 电镀镍电极过程	111
4.2.2 电镀镍工艺规范	112
4.2.3 杂质对镀镍层的影响及消除方法	118
4.2.4 不合格镀层的退除	120
4.2.5 多层镀镍	121
4.2.6 电镀镍合金工艺	123
4.2.7 电铸镍	128
4.3 电镀铜及其合金	129
4.3.1 氧化镀铜	129
4.3.2 硫酸盐镀铜	132
4.3.3 焦磷酸盐镀铜	135
4.3.4 电镀铜锌合金	138
4.3.5 电镀铜锡合金	140
4.3.6 仿金电镀	145
4.4 电镀铬	148
4.4.1 概述	148
4.4.2 镀铬的电极过程	151
4.4.3 镀铬液成分及工艺条件	153
4.4.4 镀铬工艺	158
4.4.5 镀铬工艺的新发展	163
4.4.6 镀铬故障产生原因及排除方法	168
4.4.7 不良铬镀层的退除	169
4.4.8 代铬镀层	169
4.5 电镀锡及合金	171
4.5.1 酸性镀锡	172
4.5.2 碱性镀锡	175
4.5.3 其他镀锡工艺	179
4.5.4 锡须的防止与不良锡镀层的退除	181
4.5.5 电镀铅锡合金	182
4.6 电镀金	184
4.6.1 概述	184
4.6.2 电镀金溶液种类和特点	185
4.6.3 金的回收	192
4.7 电镀银及合金	193

4.7.1 氯化物镀银 .....	194
4.7.2 无氯镀银 .....	197
4.7.3 镀银前处理 .....	199
4.7.4 镀银后处理 .....	200
4.7.5 银镀层变色后的处理 .....	202
4.7.6 电镀银在电子领域的重要应用——高速局部镀银 .....	202
4.7.7 电镀银合金 .....	205
<b>第5章 特种表面装饰工艺</b> .....	206
5.1 金属仿金表面处理 .....	206
5.2 仿古铜工艺 .....	207
5.2.1 红古铜的获取方法 .....	207
5.2.2 青古铜的获取方法 .....	207
5.2.3 铜染色剂工艺 .....	208
5.2.4 实例说明 .....	208
5.3 黑色装饰层 .....	209
5.4 浮雕电镀与双色电镀 .....	210
5.5 沙雾镍 .....	213
5.6 目枪色 .....	213
5.7 阴极装饰性电泳涂装 .....	214
5.7.1 电泳涂料的种类与组成 .....	215
5.7.2 阴极装饰性电泳涂装工艺 .....	216
5.7.3 阴极装饰性电泳涂装操作条件 .....	221
5.7.4 工艺管理要点 .....	222
5.7.5 阴极装饰性电泳涂装设备 .....	223
<b>第6章 化学镀</b> .....	227
6.1 化学镀镍 .....	227
6.1.1 化学镀镍的机理和特点 .....	227
6.1.2 化学镀镍溶液的配方组成 .....	229
6.1.3 化学镀镍的工艺因素控制 .....	231
6.1.4 化学镀镍的典型工艺 .....	233
6.1.5 化学镀镍液的配制与维护 .....	236
6.1.6 不良镀层的退除 .....	236
6.2 化学镀铜 .....	237
6.2.1 化学镀铜的基本原理 .....	238
6.2.2 化学镀铜溶液的配方组成 .....	238
6.2.3 化学镀铜的工艺因素控制 .....	239
6.2.4 化学镀铜的典型工艺 .....	240
6.2.5 化学镀铜溶液的配制与维护 .....	241
<b>第7章 金属的氧化、磷化和着色</b> .....	242
7.1 铝合金氧化与着色 .....	242

7.1.1 铝及铝合金化学氧化 .....	242
7.1.2 铝及铝合金的电化学氧化 .....	242
7.1.3 阳极氧化膜的着色与封闭 .....	246
7.1.4 铝及铝合金的微弧阳极氧化 .....	248
7.2 镁合金氧化与着色 .....	251
7.2.1 镁合金的化学氧化 .....	251
7.2.2 镁合金电化学氧化 .....	252
7.2.3 不合格膜层的退除 .....	254
7.3 铜及铜合金的氧化与着色 .....	255
7.3.1 铜及铜合金的氧化 .....	255
7.3.2 铜及铜合金的着色 .....	256
7.3.3 铜及铜合金的钝化处理 .....	259
7.4 不锈钢的着色 .....	259
7.4.1 不锈钢着色工艺 .....	260
7.4.2 不锈钢钝化处理 .....	261
7.5 钢铁氧化 .....	261
7.5.1 氧化膜成膜机理 .....	261
7.5.2 高温型氧化处理工艺 .....	262
7.5.3 其他类型氧化处理工艺 .....	264
7.6 钢铁的磷化 .....	265
7.6.1 磷化膜成膜机理 .....	266
7.6.2 磷化处理工艺 .....	266
<b>第8章 电镀工艺设备</b> .....	<b>272</b>
8.1 镀前表面处理设备 .....	272
8.1.1 磨光、抛光和刷光设备 .....	272
8.1.2 滚光设备 .....	274
8.1.3 振动光饰机 .....	275
8.1.4 超声波设备 .....	275
8.2 固定槽及挂具设计 .....	276
8.2.1 固定槽的结构、类型及选择 .....	276
8.2.2 槽液的加热装置 .....	286
8.2.3 槽液的冷却装置 .....	293
8.2.4 槽液的搅拌装置 .....	296
8.3 滚镀设备 .....	298
8.3.1 卧式滚筒镀槽 .....	298
8.3.2 倾斜潜浸式滚镀机 .....	302
8.3.3 升降平移式滚镀机 .....	302
8.3.4 滚镀铬机 .....	302
8.3.5 溶液循环式滚镀机 .....	306
8.3.6 微型滚镀机 .....	307

8.3.7 振动式电镀机	307
8.4 电镀自动线	309
8.4.1 直线式电镀自动线	309
8.4.2 环形电镀自动线	323
8.4.3 带材及线材电镀自动生产线	326
8.5 工艺辅助设备	328
8.5.1 溶液过滤设备	328
8.5.2 干燥与除氢设备	334
8.5.3 自动控制仪表	335
<b>第9章 电镀电源</b>	<b>337</b>
9.1 电镀电源概述	337
9.1.1 电镀电源的应用现状与发展趋势	337
9.1.2 常用电镀电源简介	338
9.2 电镀电源的原理与组成	338
9.3 电镀电源常用的整流器件	339
9.3.1 整流二极管 (ZP)	339
9.3.2 普通晶闸管 (SCR)	340
9.3.3 绝缘栅双极晶体管 (IGBT)	340
9.3.4 智能功率模块 (IPM)	341
9.3.5 冷却和散热	341
9.4 电镀电源设备的主电路	342
9.4.1 单相全波可控整流电路	342
9.4.2 三相桥式可控整流电路	342
9.4.3 双反星带平衡电抗器整流电路	343
9.4.4 十二相整流电路	344
9.4.5 交流调压电路	344
9.4.6 IGBT 斩波调压电路	345
9.4.7 IGBT 逆变电路	345
9.5 电镀电源的驱动与保护电路	345
9.5.1 晶闸管触发电路	345
9.5.2 IGBT 的驱动电路	346
9.5.3 功率器件的保护	347
9.6 典型电镀电源	347
9.6.1 实验用电镀电源	347
9.6.2 ZD 系列硅整流电镀电源	350
9.6.3 KD <sub>10</sub> 系列晶闸管电镀电源	351
9.6.4 KD <sub>20</sub> 系列晶闸管电镀电源	354
9.6.5 GKD <sub>10</sub> 系列高频开关电镀电源	355
9.6.6 SMD 双系列脉冲电源	360
9.6.7 KD <sub>13</sub> 型低温镀铁电镀电源	361

9.6.8 KMD 系列脉冲氧化电源 .....	362
9.7 电镀电源的功能扩展 .....	364
9.7.1 多段式运行模式 .....	364
9.7.2 安培小时计 .....	365
9.7.3 微机接口及 PLC 控制 .....	365
9.8 电镀电源的选择及使用 .....	365
9.8.1 电镀电源的选择 .....	365
9.8.2 电镀电源的使用 .....	367
9.8.3 电镀电源的常见故障分析 .....	368
9.8.4 维护与保养 .....	369
<b>第 10 章 电镀自动生产线的电器控制 .....</b>	<b>370</b>
10.1 直线式电镀自动生产线概述 .....	370
10.1.1 直线式电镀自动生产线的结构特点 .....	370
10.1.2 直线式电镀自动生产线的工作特点 .....	370
10.1.3 直线式电镀自动生产线对控制系统的基本要求 .....	370
10.1.4 直线式电镀自动生产线电气控制系统概述 .....	370
10.2 可编程序控制器的结构和基本原理 .....	371
10.2.1 PLC 的基本结构 .....	371
10.2.2 PLC 的基本工作原理 .....	373
10.3 PLC 的编程语言 .....	374
10.3.1 梯形图语言 (STL) .....	374
10.3.2 助记符语言 .....	374
10.3.3 顺序功能图语言 (SFC) .....	374
10.4 三菱 FX 系列 PLC 简介 .....	375
10.4.1 FX 系列 PLC 系统的基本构成及功能 .....	375
10.4.2 FX 系列 PLC 的内部资源 .....	375
10.5 FX <sub>2N</sub> 系列 PLC 的基本指令及在电镀铬生产上的应用 .....	379
10.5.1 基本指令 .....	379
10.5.2 编程规则及注意事项 .....	384
10.5.3 语句表程序的编程规则 .....	386
10.5.4 双线圈输出问题 .....	388
10.5.5 可编程控制系统的设计 .....	388
10.5.6 PLC 在电镀铬自动线上的应用 .....	388
10.6 FX <sub>2N</sub> 系列 PLC 的步进指令及在电镀镍生产上的应用 .....	397
10.6.1 步进指令简介 .....	397
10.6.2 状态转移图 (SFC) 的建立 .....	398
10.6.3 PLC 在电镀镍生产上的应用 .....	398
<b>参考文献 .....</b>	<b>403</b>

# 第1章 绪论

## 1.1 电镀工业的发展概况

电镀是对基体表面进行装饰、防护以及获得某些特殊性能的一种表面工程技术。最先公布的电镀文献是1800年由意大利Brugnatelli教授提出的镀银工艺，1805年他又提出了镀金工艺；到1840年，英国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；同年，Jacobi获得了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提出了镀镍工艺；1915年实现了在钢带表面酸性硫酸盐镀锌，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，从而使电镀逐步发展成为完整的电化学工程体系。

电镀合金开始于19世纪40年代的铜锌合金（黄铜）和贵金属合金电镀。由于合金镀层具有比单金属镀层更优越的性能，人们对合金电沉积的研究也越来越重视，已由最初的获得装饰性为目的合金镀层发展到装饰性、防护性及功能性相结合的新合金镀层的研究上。到目前为止，电沉积能得到的合金镀层大约有250多种，但用于生产上的仅有30余种。其代表性的镀层有：Cu-Zn、Cu-Sn、Ni-Co、Pb-Sn、Sn-Ni、Cd-Ti、Zn-Ni、Zn-Sn、Ni-Fe、Au-Co、Au-Ni、Pb-Sn-Cu、Pb-In等。

随着科学技术和工业的迅速发展，人们对自身的生存环境提出了更高的要求。1989年联合国环境规划署工业与环境规划中心提出了“清洁生产”的概念，电镀作为一种重污染行业，急需改变落后的工艺，采用符合“清洁生产”的新工艺。美国学者J.B.Kushner提出了逆流清洗技术，大大节约了水资源，受到了各国电镀界和环境保护界的普遍重视；在电镀生产中研发各种低毒、无毒的电镀工艺，如无氰电镀，代六价铬电镀，代镉电镀，无氟、无铅电镀，从源头上消减了污染严重的电镀工艺；达克罗（Dacromet）与交美特技术（Geom- et）作为表面防腐的新技术在代替电镀Zn、热镀Zn等方面得到了应用，在实现对钢铁基体保护作用的同时，减少了电镀过程中产生的酸、碱、Zn、Cr等重金属废水及各种废气的排放。

我国电镀工业的发展是在新中国成立以后。首先，为解决氰化物污染问题，从20世纪70年代开始无氰电镀的研究工作，陆续使无氰镀锌、镀铜、镀镉、镀金等投入生产；大型制件镀硬铬、低浓度铬酸镀铬、低铬酸钝化、无氰镀银及防银变色、三价铬盐镀铬等相继应用于工业生产；并实现了直接从镀液中获得光亮镀层，如镀光亮铜、光亮镍等，不仅提高了产品质量，也改善了繁重的抛光劳动；在新工艺与设备的研究方面，出现了双极性电镀、换向电镀、脉冲电镀等；高耐蚀性的双层镍、三层镍、镍铁合金和减摩镀层亦用于生产；刷镀、真空镀和离子镀也取得了可喜的成果。

改革开放之后，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、各种花色电镀、多功能性电镀及各种代氟、代铬工艺的开发取得重大进展。

## 1.2 电镀基本概念

电镀是用电化学的方法在固体的表面上沉积一层薄金属或合金的过程。在进行电镀时，将预镀零件与直流电源的负极相连，要镀覆的金属（或不溶性的导体）和直流电源的正极相连，镀槽中含有预镀覆金属离子的溶液。当接通电源时，预镀覆的金属便在阴极上析出。电镀装置见图 1-1。

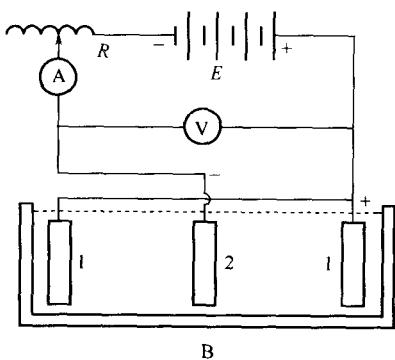


图 1-1 电镀装置示意

A—一直流电流表；B—电镀槽；  
V—一直流电压表；E—直流电源；  
R—可变电阻；1—阳极；2—阴极

实际电镀过程比上所述复杂得多。电源一般采用硅整流电源、可控硅电源或高频开关电源；供电方式有直流、周期换向电流、交直流叠加和脉冲电流等，大大提高了镀层质量和生产效益。

操作方式有手工操作，机械化、自动化操作。尤其是采用微机控制和自动监控的电镀生产对镀液中的关键组分实现实时监控，各种参数维持在最佳工艺状态，提高了镀层质量，保证了镀层的成品率；而且操作者远离镀槽，减少了被污染伤害的可能性。

生产中的电镀品种包括 10 种左右单金属、20 多种合金电镀，而进行过研究的合金电镀层则有 250 多种，因此，电解液也是千差万别。

作为金属镀层，不管其用途如何，镀层必须结构致密，厚度均匀，与基体结合牢固。

人们将用电解法制取金属复制品的过程称为电铸，即用铸造物件的模型作为阴极，用复制所需的金属作为阳极，在电解液中通以直流电，待模型表面沉积适当厚度金属时，从模型上取下，即得到与模型形状完全相同的金属复制品，如印刷用铜版的制作即为电铸过程。除制模和脱模之外，其他与电镀相同。

除用电化学方法之外，现代工业生产中，还可用热浸法、物理方法及化学镀得到金属及合金层。热浸法是将金属零件浸入熔融的其他金属中而获得金属层的过程，广泛用于钢铁零件的浸锌、锡、铅等。物理方法主要指近代发展起来的真空镀、离子镀等，是今后发展的方向之一。化学镀是利用氧化还原反应，使金属离子沉积在制品表面的过程，该法适于各类基体、各种形状的材料，镀层具有较高的化学、物理及力学性能，主要问题是镀液的使用周期短，生产成本高。

## 1.3 法拉第定律及在电镀中的应用

### 1.3.1 法拉第定律

当电流通过电解质溶液或熔融电解质时，电极上将发生化学反应，并伴有物质析出或溶解，法拉第定律可定量表达电极上通过的电量与反应物质的量之间的关系。即电流通过电解质溶液时，在电极上析出（溶解）的物质的量  $n$  与通过的电量  $Q$  成正比；通过 1 法拉第电量，就析出或消耗相当于 1mol 电子的物质的量。设通过的电量为  $Q$ ，反应的电子的量为  $z$ ，

生成物的物质的量为  $n$ , 法拉第常数为  $F$ , 则法拉第定律关系式为

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (1-1)$$

如果物质的摩尔质量为  $M$ , 物质的质量为  $m$ , 电流为  $I$ , 通电时间为  $t$ , 则

$$m = nM = \frac{QM}{zF} = \frac{ItM}{zF} \quad (1-2)$$

式中  $\frac{M}{zF}$ ——仅与析出物质的性质有关的常量, 表示每通过 1C 的电量析出物质的质量, 称为该物质的电化学当量。

例如, 酸性镀铜时,  $Cu^{2+}$  被还原为  $Cu$ ,  $\frac{M}{zF} = \frac{63.5}{2 \times 96485.3} = 0.329 \times 10^{-3} g/C$  [或  $1.186 g/(A \cdot h)$ ]。氰化镀铜中铜由 +1 价被还原为 0 价, 氰化镀铜的  $\frac{M}{zF}$  为酸性镀铜的 2 倍。也就是说当两种镀液通过相同的电量时, 氰化镀铜的镀层质量比酸性镀铜多一倍。为获得同样厚度的镀层, 前者所需时间只是后者的一半。

如设  $\frac{M}{zF} = K$ , 则合金电化学当量可按下式计算, 即

$$K_{A-B} = \frac{1}{\frac{A\%}{K_A} + \frac{B\%}{K_B}} \quad (1-3)$$

式中  $K_{A-B}$ ——A-B 合金的电化学当量,  $g/(A \cdot h)$ ;

$K_A$ 、 $K_B$ ——金属 A 与 B 的电化学当量,  $g/(A \cdot h)$ ;

$A\%$ 、 $B\%$ ——合金中组分金属 A、B 的百分含量。

例如, 含锡 10% 的 Cu-Sn 合金的电化学当量计算 (锡以 +4 价计, 铜以 +2 价计) 为

$$K_{Cu-Sn} = \frac{1}{\frac{90\%}{1.186} + \frac{10\%}{1.107}} \quad g/(A \cdot h)$$

### 1.3.2 电流效率测定

法拉第定律是自然界中最严格的定律, 不受温度、压力、电解质溶液组成与浓度、溶剂的性质、电极与电解槽材料和形状等因素限制。但在电镀过程中, 电极上往往发生不止一个反应, 与主反应同时进行的还有副反应。消耗于所需沉积金属的电量占通过总电量的百分数称为电流效率。

$$\eta = \frac{M_1}{M_2} \times 100\% = \frac{Q_1}{Q_2} \times 100\% \quad (1-4)$$

式中  $\eta$ ——电流效率, %;

$M_1$ ——电极上析出产物的实际质量, g;

$M_2$ ——由总电量所折算的产物的质量, g;

$Q_1$ ——析出所需物质消耗的电量, C;

$Q_2$ ——通过电极的总电量, C。

电流效率是评定镀液性能的一项重要指标。电流效率高可加快镀层沉积速率, 减少电耗。电流效率与镀种、工艺规范等有关。如酸性镀铜、酸性镀锌的电流效率几乎接近 100%, 氰化镀铜与氰化镀锌的电流效率为 60%~70%; 镀铬的电流效率最低, 约为 13%~25% 左右。一般来说, 由于存在副反应, 阴极的电流效率往往小于 100%; 而阳极电流效率有时小于 100%, 有时大于 100%, 因为阳极金属除发生电化学溶解外还进行化学溶解。

在镀镍与铵盐镀锌溶液中，镀液的 pH 值常常随电镀时间的延长而逐渐上升，在焦磷酸盐镀铜中，pH 值则随电镀时间延长而逐渐下降，这主要是因为阴、阳极电流效率的不均衡造成的。在镀镍与铵盐镀锌溶液中，阴极的电流效率低于阳极的电流效率，阴极消耗的 H<sup>+</sup>

大于阳极消耗的 OH<sup>-</sup>，使整个镀液的 OH<sup>-</sup>含量相对增加，所以 pH 值随之上升。而在焦磷酸盐镀铜液中恰好相反，所以 pH 值逐渐下降。

镀液电流效率的测定，可按图 1-2 所示的装置进行。将待测镀液槽与库仑计串联，通过库仑计析出物质的质量，根据法拉第定律计算通过镀槽的总电量。

铜库仑计是常用的一种库仑计，阳极为纯的电解铜板，阴极为经过表面处理的活性铜板，电解液组成为 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 125g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (相对质量密度 1.84) 26mL/L, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (乙醇) 50mL/L。

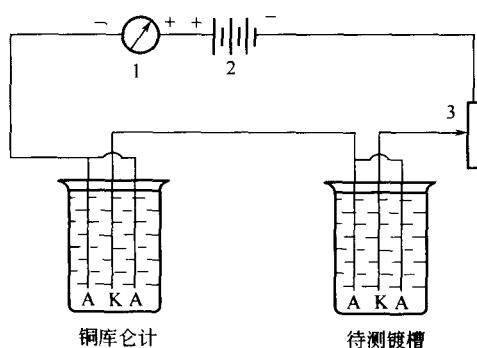


图 1-2 电流效率测定装置

1—电流表；2—直流电源；3—可变电阻；  
A—阳极；K—阴极

待测镀槽的电流效率  $\eta_K$  为

$$\eta_K = \frac{1.186 \Delta m_{\text{待测}}}{K_{\text{待测}} \Delta m_{\text{铜库仑计}}} \quad (1-5)$$

式中  $\Delta m_{\text{待测}}$  ——待测镀槽阴极试片实际增加质量，g；

$\Delta m_{\text{铜库仑计}}$  ——铜库仑计阴极试片实际增加质量，g；

$K_{\text{待测}}$  ——待测镀槽阴极上析出物质的电化学当量，g/(A · h)；

1.186 ——铜库仑计铜的电化学当量，g/(A · h)。

### 1.3.3 电镀基本计算

#### (1) 电流密度、电镀时间及镀层平均厚度之间的关系

已知电流密度、电镀时间和阴极电流效率可由式 (1-6) 计算出阴极上沉积金属的平均厚度。

$$d = \frac{100 K D_K t \eta_K}{60 \rho} \quad (1-6)$$

式中  $d$  ——镀层平均厚度，μm；

$K$  ——待镀金属的电化学当量，g/(A · h)；

$D_K$  ——阴极电流密度，A/dm<sup>2</sup>；

$t$  ——电镀时间，min；

$\eta_K$  ——阴极电流效率，%；

$\rho$  ——待镀金属密度，g/cm<sup>3</sup>。

#### (2) 沉积速度

沉积速度用单位时间内沉积镀层厚度表示，通常以 μm/h 表示。

$$V = \frac{100 K D_K \eta_K}{\rho} \quad (1-7)$$

## 1.4 镀层的分类

目前，金属镀层通常按镀层的用途或镀层与基体金属的电化学关系分类。

按镀层的用途可把镀层分为三大类，即防护性镀层、防护-装饰性镀层和功能性镀层。

### (1) 防护性镀层

此类镀层主要用于金属零件的防腐蚀。镀锌层、镀镉层、镀锡层以及锌基合金（Zn-Fe、Zn-Co、Zn-Ni）镀层均属于此类镀层。黑色金属零件在一般大气条件下常用镀锌层来保护，在海洋性气候条件下常用镀镉层来保护；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；铜合金制造的航海仪器，可使用银镉合金保护；对于接触有机酸的黑色金属零件，如食品容器，则用镀锡层来保护，它不仅防蚀能力强，而且腐蚀产物对人体无害。

### (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外观，这就要求施加防护-装饰性镀层。这种镀层常采用多层电镀，即首先在基体上镀“底”层，而后再镀“表”层，有时还要镀“中间”层。例如，通常的Cu-Ni-Cr多层电镀等就是典型的防护-装饰性镀层，常用于自行车、缝纫机、小轿车的外露部件等。目前正流行的花色电镀、黑色电镀及仿金镀层也属于此类镀层。

### (3) 功能性镀层

为了满足光、电、磁、热、耐磨性等特殊物理性能的需要而沉积的镀层称为功能性镀层，目前品种较多。

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耗能力。如镀硬铬，硬度可达到1000~1200HV，用于直轴或曲轴的轴颈、压印辊面、冲压模具的内腔、枪和炮管的内腔等。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、铑等。

减摩镀层多用于滑动接触面，起润滑作用，减少滑动摩擦系数，延长零件的使用寿命。作为减摩镀层的金属有锡、铅锡合金、铅铟合金、铅锡铜及铅锑锡三元合金等。

② 热加工用镀层 用于改善机械零件等的表面物理性能，常常要进行热处理。但对一个部件而言，只需局部改变原来的性能，就需在热处理之前，先把不需要改变性能的部位保护起来。如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，为提高制件表面的导电性，大量使用该类镀层，常用的有镀铜、镀银、镀金等。若同时要求耐磨，则可镀银锑合金、金钴合金、金锑合金等。

④ 磁性镀层 录音机、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，常用的有钴镍、镍铁、钴镍磷等磁性合金镀层；作为磁光记录材料，有钐钴等。生产中，当电镀工艺条件改变时，镀层的磁特性也相应变化，故应严格控制施工条件。

⑤ 修复性镀层 重要机器零件磨损以后，可以采用电镀法进行修复，如汽车和拖拉机的曲轴、凸轮轴、齿轮、花键、纺织机的压辊、深井泵轴等可用电镀硬铬、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，随着科技的发展，电镀或电沉积还可用于制备纳米材料、高性能材料薄膜，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。电镀在功能材料领域的用途非常广泛。

按照基体金属与镀层的电化学关系，镀层可分为阳极镀层和阴极镀层两大类，如铁上镀锌就是常用的阳极镀层，而铁上镀锡是阴极镀层。

所谓阳极镀层就是当镀层与基体金属构成腐蚀微电池时，镀层为阳极，首先溶解，这种镀层不仅能对基体起机械保护作用，还起电化学保护作用。就铁上镀锌而言，在通常情况下，由于锌的标准电位比铁负，当镀层有缺陷（针孔、划伤等）而露出基体时，如果有水蒸气凝结于该处，则锌铁就形成了腐蚀电偶。此时锌作为阳极而溶解，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，把这种情况下的锌镀层叫做阳极镀层。为了防止金属腐蚀，应尽可能选用阳极镀层，并保证镀层有一定的厚度。

阴极镀层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，铁锡形成腐蚀电偶，但锡的标准电极电位比铁正，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，不但保护不了基体，反而加速了基体的腐蚀，所以阴极性镀层要尽量减少孔隙率。

由于金属的电极电位随介质而发生变化，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，锌镀层对钢铁基体来讲，在一般条件下是典型的阳极镀层，但在70~80℃的热水中，锌的电位变得比铁正，因而变成了阴极镀层；锡对铁而言，在一般条件下是阴极镀层，但在有机酸中却成为阳极镀层。

并非所有比基体金属电位负的金属都可以用作防护性镀层，因为镀层在所处的介质中如果不稳定，将迅速被介质腐蚀，失去对基体的保护作用。如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保护膜，所以很稳定。但在海水中，尽管锌对铁仍是阳极镀层，但在氯化物中不稳定，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，而用镉镀层或代镉镀层较好。